

(19) 日本国特許庁 (J P)

## 再公表特許 (A 1)

(11) 国際公開番号

W O 9 7 / 0 3 1 1 4

発行日 平成 9 年 (1997) 9 月 30 日

(43) 国際公開日 平成 9 年 (1997) 1 月 30 日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup> 識別記号 庁内整理番号 F I  
 C 0 8 J 7/12  
 3/24  
 9/36  
 C 0 8 F 8/00  
 B 0 1 J 20/26

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 56 頁) 最終頁に続く

出願番号 特願平9-500319  
 (21) 国際出願番号 PCT/J P 9 6 / 0 1 8 6 3  
 (22) 国際出願日 平成 8 年 (1996) 7 月 5 日  
 (31) 優先権主張番号 特願平7-171895  
 (32) 優先日 平 7 (1995) 7 月 7 日  
 (33) 優先権主張国 日本 (J P)  
 (81) 指定国 E P (A T, B E, C H, D E, D K, E S, F I, F R, G B, G R, I E, I T, L U, M C, N L, P T, S E), J P, U S

(71) 出願人 株式会社日本触媒  
 大阪府大阪市中央区高麗橋 4 丁目 1 番 1 号  
 (72) 発明者 石△崎▽ 邦彦  
 大阪府吹田市青山台 2 - 7 A 6 - 101  
 (72) 発明者 長砂 欣也  
 兵庫県姫路市網干区浜田 931 - 11 G - 406  
 (72) 発明者 原田 信幸  
 大阪府吹田市山田東 4 - 41 3 - 1007  
 (74) 代理人 弁理士 原 毅三

(54) 【発明の名称】 吸水剤粉末およびその製造方法

## (57) 【要約】

本発明の吸水剤粉末の製造方法は、エポキシ基含有の架橋剤により表面近傍が架橋され且つ該架橋剤が残存しているカルボキシル基含有の吸水性樹脂粉末に対して、加熱された粉末状態にて求核剤を添加して残存架橋剤を低減する方法である。それゆえ、上記方法では、加熱された粉末状態にて求核剤を添加して残存架橋剤を低減することによって、従来の表面近傍が架橋された吸水性樹脂と比べて、高い「高加圧での吸収倍率」と少ない「残存エポキシ架橋剤量」と高「吸収速度」の 3 つを同時に満足する新規な吸水剤粉末を安定に得ることができる。上記吸水剤粉末は、紙おむつ、生理ナプキンなどの衛生材料に特に好適に用いられる。

(19)日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11)国際公開番号

WO 97/03114

発行日 平成9年(1997)9月30日

(43)国際公開日 平成9年(1997)1月30日

(51)Int.Cl.<sup>8</sup> 識別記号 庁内整理番号 FI  
C 0 8 J 7/12  
3/24  
9/36  
C 0 8 F 8/00  
B 0 1 J 20/26

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求(全 56 頁) 最終頁に続く

出願番号 特願平9-500319  
(21)国際出願番号 PCT/JP96/01863  
(22)国際出願日 平成8年(1996)7月5日  
(31)優先権主張番号 特願平7-171895  
(32)優先日 平7(1995)7月7日  
(33)優先権主張国 日本(JP)  
(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE,  
DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, L  
U, MC, NL, PT, SE), JP, US

(71)出願人 株式会社日本触媒  
大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号  
(72)発明者 石▲崎▼ 邦彦  
大阪府吹田市青山台2-7 A6-101  
(72)発明者 長砂 欣也  
兵庫県姫路市網干区浜田931-11 G-406  
(72)発明者 原田 信幸  
大阪府吹田市山田東4-41 3-1007  
(74)代理人 弁理士 原 謙三

(54)【発明の名称】 吸水剤粉末およびその製造方法

(57)【要約】

本発明の吸水剤粉末の製造方法は、エポキシ基含有の架橋剤により表面近傍が架橋され且つ該架橋剤が残存しているカルボキシル基含有の吸水性樹脂粉末に対して、加熱された粉末状態にて求核剤を添加して残存架橋剤を低減する方法である。それゆえ、上記方法では、加熱された粉末状態にて求核剤を添加して残存架橋剤を低減することによって、従来の表面近傍が架橋された吸水性樹脂と比べて、高い「高加圧での吸収倍率」と少ない「残存エポキシ架橋剤量」と高「吸収速度」の3つを同時に満足する新規な吸水剤粉末を安定に得ることができる。上記吸水剤粉末は、紙おむつ、生理ナプキンなどの衛生材料に特に好適に用いられる。

## 【特許請求の範囲】

1. エポキシ基含有の架橋剤により表面近傍が架橋され、且つ該架橋剤が残存しているカルボキシル基含有の吸水性樹脂粉末に対して、加熱された粉末状態にて求核剤を添加して残存架橋剤を低減することを特徴とする吸水剤粉末の製造方法。

2. 該吸水性樹脂粉末の荷重 $50\text{ g/cm}^2$ における生理食塩水に対する加圧下の吸収倍率が少なくとも $20\text{ g/g}$ であることを特徴とする請求項1記載の吸水剤粉末の製造方法。

3. 該吸水性樹脂粉末が、水溶性不飽和単量体を水溶液重合し且つ粉碎して得られた不定型破砕状であることを特徴とする請求項1記載の吸水剤粉末の製造方法。

4. 該吸水性樹脂粉末が、発泡剤の存在下で得られた多孔質であることを特徴とする請求項1記載の吸水剤粉末の製造方法。

5. 該発泡剤が、水溶性アゾ化合物および炭酸類から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項4記載の吸水剤粉末の製造方法。

6. 該吸水性樹脂粉末の表面架橋前のBET比表面積は、上記吸水性樹脂粉末の粒径が $300\sim 600\text{ }\mu\text{m}$ において、 $0.025\text{ m}^2/\text{g}$ 以上のものであることを特徴とする請求項1記載の吸水剤粉末の製造方法。

7. 該吸水性樹脂粉末の表面近傍の架橋は、水分量10%未満に乾燥した親水性架橋重合体100重量部当たりエポキシ基含有の架橋剤0.005～2重量部および水0.1～10重量部を含む水性液の添加混合により行われることを特徴とする請求項1記載の吸水剤粉末の製造方法。

8. エポキシ基含有の架橋剤の残存量が $2\sim 2000\text{ ppm}$ であること

を特徴とする請求項1記載の吸水剤粉末の製造方法。

9. 求核剤が液体であることを特徴とする請求項1記載の吸水剤粉末の製造方法。

10. 求核剤が水であることを特徴とする請求項9記載の吸水剤粉末の製造方法。

11. 求核剤は、吸水性樹脂粉末100重量部に対して、1～30重量部用いられることを特徴とする請求項9記載の吸水剤粉末の製造方法。
12. 求核剤はpH5以上のものであることを特徴とする請求項9記載の吸水剤粉末の製造方法。
13. 求核剤の求核原子が、窒素および硫黄から選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする請求項1記載の吸水剤粉末の製造方法。
14. 水、および、求核原子が窒素および／または硫黄から選ばれた求核剤の2種類以上同時に併用されることを特徴とする請求項1記載の吸水剤粉末の製造方法。
15. 求核剤は、アミン類、アンモニア、炭酸アンモニウム、亜硫酸（塩）、亜硫酸水素（塩）、チオ硫酸（塩）、尿素、チオ尿素、アミド類から選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする請求項13記載の吸水剤粉末の製造方法。
16. 求核剤が、ポリアミンおよび／又は亜硫酸水素（塩）であることを特徴とする請求項13記載の吸水剤粉末の製造方法。
17. さらに、水溶性界面活性剤を添加する工程を含むことを特徴とする請求項1記載の吸水剤粉末の製造方法。
18. 求核剤存在下で、該吸水性樹脂粉末を加熱処理することを特徴とする請求項9記載の吸水剤粉末の製造方法。
19. 求核剤の存在下で、該吸水性樹脂粉末を10分以上加熱処理することを特徴とする請求項18記載の方法。
20. 吸水性樹脂粉末に対し、求核剤の少なくとも一部が蒸気の状態で接触するように上記吸水性樹脂粉末の温度を設定して、上記加熱処理することを特徴とする請求項18記載の吸水剤粉末の製造方法。
21. 加熱された粉末状態の温度が30～100℃の範囲であることを特徴とする請求項1記載の吸水剤粉末の製造方法。
22. 求核剤処理後の吸収速度（g/g/sec）が、求核剤処理前より大きくなっていることを特徴とする請求項1記載の吸水剤粉末の製造方法。
23. 求核剤処理後のエポキシ基含有の架橋剤が2ppm以下にまで低減され且

つ加圧下の吸収倍率が $20\text{ g/g}$ 以上を保持していることを特徴とする請求項1記載の吸水剤粉末の製造方法。

24. 求核剤を該吸水性樹脂粉末に吸収せしめることを特徴とする請求項18記載の吸水剤粉末の製造方法。

25. 求核剤を、分割し、繰り返し添加することを特徴とする請求項1記載の吸水剤粉末の製造方法。

26. エポキシ基含有の架橋剤により表面近傍が架橋され、且つ該架橋剤が残存しているカルボキシル基含有の吸水性樹脂粉末に対して、洗浄を行い残存架橋剤を低減することを特徴とする吸水剤粉末の製造方法。

27. 洗浄は、吸水性樹脂を水および親水性有機溶媒からなる混合液と接触後、混合液を吸水性樹脂から分離する方法によってなされることを特徴とする請求項26記載の吸水剤粉末の製造方法。

28. 混合液は、吸水性樹脂粉末の膨潤が回避されるように選択される

ことを特徴とする請求項26記載の吸水剤粉末の製造方法。

29. 該吸水性樹脂粉末の荷重 $50\text{ g/cm}^2$ における生理食塩水に対する加圧下の吸収倍率が少なくとも $20\text{ g/g}$ であることを特徴とする請求項26記載の吸水剤粉末の製造方法。

30. 該吸水性樹脂粉末が、発泡剤の存在下で得られた多孔質であることを特徴とする請求項26記載の吸水剤粉末の製造方法。

31. 該吸水性樹脂粉末が、水溶性不飽和単量体を水溶液重合し、且つ粉砕して得られた不定型破碎状のものであることを特徴とする請求項26記載の吸水剤粉末の製造方法。

32. 該発泡剤が、水溶性アゾ化合物および炭酸類から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項30記載の吸水剤粉末の製造方法。

33. 該吸水性樹脂粉末は、表面架橋前のBET比表面積が、上記吸水性樹脂粉末の径が $300\sim 600\text{ }\mu\text{m}$ において、 $0.025\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることを特徴とする請求項26記載の吸水剤粉末の製造方法。

34. 該吸水性樹脂粉末の表面近傍の架橋が、水分量10%未満に乾燥した親水

性架橋重合体100重量部当たりエポキシ基含有の架橋剤0.005~2重量部および水0.1~10重量部を含む水性液の添加混合により行われることを特徴とする請求項26記載の吸水剤粉末の製造方法。

35. 洗浄前の吸水性樹脂粉末において、エポキシ基含有の架橋剤の残存量が2~2000ppmであることを特徴とする請求項26記載の吸水剤粉末の製造方法。

36. 表面近傍が架橋され、且つ乾燥したカルボキシル基含有の吸水性樹脂粉末であって、

荷重50g/cm<sup>2</sup>における生理食塩水に対する加圧下の吸収倍率が少なくとも20g/gにまで、表面架橋によって高められた不定型破碎状の吸水性樹脂粉末に対して、

人工尿28倍膨潤時間で規定された上記吸水性樹脂粉末の吸収速度(g/g/sec)が表面架橋後の吸水性樹脂粉末の吸収速度を越えて高めるに十分な量の、水溶性界面活性剤および水溶性高分子から選ばれた少なくとも1種をさらに添加することを特徴とする吸水剤粉末の製造方法。

37. エポキシ基含有の架橋剤により表面近傍が架橋され且つ該エポキシ基含有の架橋剤が残存し、且つ粒子の少なくとも一部が多孔質の、荷重50g/cm<sup>2</sup>における生理食塩水に対する加圧下の吸収倍率が少なくとも20g/gにまで表面架橋によって高められたカルボキシル基含有の吸水性樹脂粉末に対し、

水を添加して得た混合物を粉末状態にて、残存する架橋剤を低減することを特徴とする吸水剤粉末の製造方法。

38. 混合物を粉末状態にて、加熱処理することを特徴とする請求項37記載の吸水剤粉末の製造方法。

39. 混合物を粉末状態にて、室温で10日以上放置して処理することを特徴とする請求項37記載の吸水剤粉末の製造方法。

40. 少なくとも一部が多孔質の吸水性樹脂粉末であって、

エポキシ基含有の架橋剤によって、上記吸水性樹脂粉末の表面近傍が架橋されており、且つ、上記架橋剤の残存量が2ppm以下のものであることを特徴とする

る吸水剤粉末。

41. 荷重  $50 \text{ g/cm}^2$  における生理食塩水に対する加圧下の吸収倍

率が少なくとも  $20 \text{ g/g}$  であることを特徴とする請求項40記載の吸水剤粉末

。 42. 該吸水性樹脂粉末は、上記吸水性樹脂粉末の前駆体樹脂である表面架橋前の親水性樹脂架橋体のBET比表面積が  $300 \sim 600 \mu\text{m}$  の粒子において、  $0.025 \text{ m}^2/\text{g}$  以上のものであることを特徴とする請求項40記載の吸水剤粉末。

43. 人工尿28倍膨潤で規定された吸収速度が、  $0.7 (\text{g/g/sec})$  以上のものであることを特徴とする請求項40記載の吸水剤粉末。

## 【発明の詳細な説明】

## 吸水剤粉末およびその製造方法

## 技術分野

本発明は、吸水剤粉末およびその製造方法に関するものであり、更に詳しくは、高加圧下においても無加圧下と同様に高い吸収倍率を示し、かつ、架橋剤が樹脂中に残存せず安全性に優れ、しかも、高い吸収速度を有した、衛生材料に好適な吸水剤粉末、およびそれを提供するための製造方法に関するものである。

## 背景技術

近年、吸水性樹脂が、紙オムツ、生理用ナプキンなどの衛生材料の構成材料の一つとして幅広く利用されている。吸水性樹脂の目的は、排出された尿や血液等の体液を吸収させて、保持することにより、上記体液に起因する衣料などの汚染を防止することである。

上記吸水性樹脂としては、例えば、ポリアクリル酸部分中和物架橋体（特開昭55-84304号、特開昭55-108407号、特開昭55-133413号）、澱粉-アクリロニトリルのグラフト重合体の加水分解物（特公昭46-43995号）、澱粉-アクリル酸のグラフト重合体の中和物（特開昭51-125468号）、酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合体のケン化物（特開昭52-14689号）、カルボキシメチルセルロース架橋体（米国特許第4650716号、米国特許第4689408号）、アクリロニトリル共重合体もしくはアクリル

アミド共重合体の加水分解物（特開昭53-15959号）またはこれらの架橋体、カチオン性モノマーの架橋重合体（特開昭58-154709号、特開昭58-154710号）、架橋イソブチレン-無水マレイン酸共重合体（米国特許第4389513号）、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸とアクリル酸の共重合架橋体（欧州特許第068189号）などが知られている。

上記の吸水性樹脂に望まれる特性としては、水性液体に接した際の高い吸収倍率や優れた吸収速度、通液性、膨潤ゲルのゲル強度、水性液体を含んだ基材から水を吸い上げる吸引力、少ない残存モノマー（米国特許第4794166号）等



が挙げられる。

しかしながら、上記従来の吸水性樹脂では、これらの特性間の関係は、必ずしも正の相関関係を示さず、例えば、吸収倍率の高いものほど通液性、ゲル強度、吸収速度等の物性は低下してしまうという問題が生じている。

そこで、このような吸水性樹脂の吸水諸特性をバランス良く改良する方法として吸水性樹脂の表面近傍を、架橋剤によって、さらに架橋する技術が知られている。上記方法としては、これまでに、下記に示すように、様々な方法が提案されている。

例えば、架橋剤として、多価アルコールを用いる方法（特開昭58-180233号、特開昭61-16903号）、多価グリシジル化合物、多価アジリジン化合物、多価アミン化合物、多価イソシアネート化合物を用いる方法（特開昭59-189103/米国特許第4666893号）、グリオキサールを用いる方法（特開昭52-117393号）、多価金属を用いる方法（特開昭51-136588号、特開昭61-2

57235号、特開昭62-7745号）、シランカップリング剤を用いる方法（特開昭61-211305号、特開昭61-252212号、特開昭61-264006号）、モノエポキシ化合物を用いる方法（特開平4-87638号）、エポキシ基含有高分子を用いる方法（米国特許第4758617号）、エポキシ化合物とヒドロキシ化合物を用いる方法（特開平2-132103号）、アルキレンカーボネートを用いる方法（DE-4020780）等が知られている。

また、架橋反応時に、不活性無機粉末を存在させる方法（特開昭60-163956号、特開昭60-255814号）、二価アルコールを存在させる方法（特開平1-292004号）、水とエーテル化合物を存在させる方法（特開平2-153903号）、水溶性ポリマーを存在させる方法（特開平3-126730号）、1価アルコールのアルキレンオキサイド付加物、有機酸塩、ラクタム等を存在させる方法（EP-555692号、米国特許第5322896号）、250 $\mu$ m以上の粒子が90重量%以上の吸水性樹脂を加熱して表面架橋剤と混合する方法（特開平7-224204号）、還元剤と表面架橋剤を混合する方法（

米国特許第5382610号)も知られている。

さらに、表面近傍を架橋した後の粒子に対する更なる改良のために、該粒子を水性液で造粒(米国特許第5369148号)したり、分子量2000以上のカチオン性ポリマー高分子量を添加し繊維基材へ固定化したりする方法(米国特許第53282610号)も知られている。

なお、その他、本願優先出願日(95年7月7日)より前に出願され95年8月23日に公開された技術(EP-668080号)には、表面架橋に、有機酸/無機酸/ポリアミノ酸を添加する方法が開示されて

いる。

これら公知の方法によれば、吸水性樹脂の諸物性のバランスの改良はなされるものの、上記諸物性の向上はいまだに十分とはいえない。よって、上記吸水性樹脂に対し、さらなる高品質化が求められているのが実状である。

特に近年、従来からの吸水性樹脂の基本物性の一つである無加圧下での吸収倍率を高く維持したまま、加圧下での吸収特性、特に加圧下の吸収倍率に優れた吸水性樹脂が求められるようになってきた。

とりわけ、最近では、高荷重下でも、その吸収倍率を維持できるような、高加圧下(例えば、50g/cm<sup>2</sup>)での吸収倍率に優れる吸水性樹脂へのニーズも高まりつつある。上記の高荷重下とは、体重10Kg程度の赤ちゃんのみならず、大人用紙おむつ用にも用いられる様に、より体重の重たい人が吸水性樹脂を含む衛生材料を用いた場合に生じる条件である。

よって、上記ニーズのために、吸水性樹脂の表面近傍の架橋処理の役割がさらに重要となりつつある。このニーズへの対応のため、例えば、表面近傍の架橋の程度をこれまで以上に高めることが必要となる。そのために、表面架橋剤の使用量を増加させる、あるいは、より表面近傍のみを均一に架橋するために、架橋剤と同時に添加する水分量や溶媒量を少なく制限するという場合が多くなってきている。

しかし、このような場合には、用いられる架橋剤が樹脂表面に残存しやすいという問題がある。使用する架橋剤が多価アルコールのごとき反応性の低く且つ安

全性の高いものである場合には問題は無い。

しかしながら、架橋剤がエポキシ化合物のごとき反応性の高いものの

場合には、表面近傍の架橋が迅速に起こり易く且つ物性面でも優れたものが得易い反面、架橋剤それ自体が皮膚刺激性を有し、樹脂中に多く残存したときに、衛生材料への応用を考えると、安全性の面から新たな問題を生じる。すなわち、従来の吸水性樹脂では、エポキシ化合物が数10～1000ppmオーダーで残存することが多く見られた。

これまでに、表面近傍を架橋させる架橋剤の樹脂中の残留量を低減するため、10～30%という高い特定の含水率下で含水ゲル状樹脂の表面近傍の架橋を開始し、反応途中にさらに特定量の水を添加する方法（特開平3-195705号）が知られている。

しかし、このような方法はプロセス的にも複雑になるのみならず、高い含水率のため表面架橋剤が粒子内部まで浸透してしまい、結果として、高加圧下における吸収倍率が不足するのみならず、無加圧下での吸収倍率が低下し、しかも、その残存架橋剤量の低減も十分なものではなかった。換言すれば、残存架橋剤量の低減と、高加圧下の吸収倍率の向上とは、互いに二律背反するものであることが本発明者らにより明らかとなったのである。

また、近年、おむつなどの吸収体の薄型化や高性能化のため、上記吸収体からパルプなどの繊維基材を減らし、且つ吸水性樹脂の量を増加させる、いわゆる、吸水性樹脂の高濃度化の傾向にある。しかし、おむつを高濃度化する場合、吸水性樹脂は一般にパルプに比べて吸収速度が劣るため、吸水性樹脂に対し、吸収速度の改善がより求められることになる。

そこで、吸水性樹脂を高吸収速度にするためには、吸水性樹脂の表面積を増加させる必要性が生ずるが、粒子径を単に小さくするだけでは通

液性が低下してしまう。このため、粒子径を小さくせずに表面積を大きくする方法として、吸水性樹脂を粉碎して不定型破碎状にしたり、さらには、発泡させたりする方法が知られている。

また、さらに、このように発泡した、多孔質の吸水性樹脂の表面を架橋処理し、吸収速度と加圧下の吸収倍率を向上させる技術も知られている（米国特許第5399591号）。

しかし、このような発泡した、多孔質の吸水性樹脂の表面架橋を行い、高加圧下の吸収倍率を高めようとした場合には、その広い表面積のため、より多くの表面架橋剤の添加が必要となり、また、粒子への均一な表面架橋剤の添加が困難である。このため、結果として、表面架橋剤が従来より残存し易くなることが判明した。つまり、近年、吸水性樹脂に強く求められている吸収速度の向上と、表面架橋剤の残存量の低減とも互いに相反するものであることが判明した。

また、高加圧下での吸収倍率を得るには、一般に、上記したように表面架橋剤を従来より増加すればよい場合があるが、かかる場合、表面近傍の架橋密度が高すぎて、かえって吸収速度が低下する場合があることも判明した。

つまり、従来、表面架橋によって吸収速度が向上することはよく言われていたが、より重い体重にも耐える高加圧下（例えば、 $50\text{ g/cm}^2$ ）での吸収倍率を十分向上させるまで、エポキシ基含有架橋剤で表面架橋を行うと、表面架橋前の吸水性樹脂に比べて、かえって、本発明で規定された吸収速度は低下する場合があることも判明した。すなわち、高加圧下での吸収倍率の向上と、吸収速度の向上との間も互いに相反する場合があることも見いだされた。

以上、本発明者らは、今回、（1）より重い体重にも対応した「高加圧での吸収倍率」の向上と「残存エポキシ架橋剤量」の低減とが互いに相反し、（2）高い比表面積による「吸収速度」の改善と「エポキシ架橋剤残存量」の低減とが互いに相反し、（3）「高加圧での吸収倍率」の向上と「吸収速度」の改善とが互いに相反する場合がある、という問題を新たに見いだした。

そこで、本発明の目的は、「高加圧での吸収倍率」の向上と、「エポキシ架橋剤残存量」の低減と、「吸収速度」の改善との3つを同時に満足する新規な吸水剤粉末およびその製造方法を提供することにある。

#### 発明の開示

本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討した結果、エポキシ基含有の架

橋剤でその表面近傍が変性されてなり、かつ該架橋剤が樹脂中に残存してなるカルボキシル基を有する吸水性樹脂を、特定の化合物で処理することにより、高加圧下での吸収倍率などの吸収諸特性を高く維持したまま、且つ架橋剤の残存量が著しく低減された、高吸収速度の吸水剤粉末が簡便に得られることを見出し、本発明を完成させるに至った。

即ち、本発明の吸水剤粉末の製造方法は、エポキシ基含有の架橋剤により表面近傍が架橋され、且つ、該架橋剤が残存しているカルボキシル基含有の吸水性樹脂粉末に対して、加熱された粉末状態にて求核剤を添加して残存した架橋剤を低減することを特徴としている。

本発明の吸水剤粉末の製造方法は、エポキシ基含有の架橋剤により表面近傍が架橋され、且つ該架橋剤が残存しているカルボキシル基含有の

吸水性樹脂粉末に対して、洗浄を行い残存架橋剤を低減することを特徴としている。

本発明の吸水剤粉末の製造方法は、表面近傍が架橋され、且つ乾燥したカルボキシル基含有の吸水性樹脂粉末であって、荷重 $50\text{ g/cm}^2$ における生理食塩水に対する加圧下の吸収倍率が少なくとも $20\text{ g/g}$ にまで、表面架橋によって高められた不定型破碎状の吸水性樹脂粉末に対して、人工尿 $28$ 倍膨潤時間で規定された上記吸水性樹脂粉末の吸収速度 ( $\text{g/g/sec}$ ) が表面架橋後の吸水性樹脂粉末の吸収速度を越えて高めるに十分な量の、水溶性界面活性剤および水溶性高分子から選ばれた少なくとも $1$ 種をさらに添加することを特徴としている。

本発明の吸水剤粉末の製造方法は、エポキシ基含有の架橋剤により表面近傍が架橋され且つ該エポキシ基含有の架橋剤が残存し、且つ粒子の少なくとも一部が発泡している荷重 $50\text{ g/cm}^2$ における生理食塩水に対する加圧下の吸収倍率が少なくとも $20\text{ g/g}$ にまで表面架橋によって高められた、カルボキシル基含有の吸水性樹脂粉末に対し、水を添加して得た混合物を粉末状態にて、残存する架橋剤を低減することを特徴としている。

本発明の吸水剤粉末は、少なくとも一部が多孔質の吸水性樹脂粉末であって、

エポキシ基含有の架橋剤により上記吸水性樹脂粉末の表面近傍が架橋され、且つ、上記架橋剤の残存量が2 ppm以下であることを特徴としている。

以下、本発明を更に詳しく説明する。

本発明に用いられる吸水性樹脂は、エポキシ基含有の架橋剤により表面近傍が架橋され且つ該架橋剤が残存しているカルボキシル基を有する

吸水性樹脂粉末である。

好ましくは、該吸水性樹脂粉末は、荷重50 g/cm<sup>2</sup>における生理食塩水に対する加圧下の吸収倍率が少なくとも20 g/g、さらには25 g/g以上であるという高加圧下においても高い吸収倍率を有するものである。

さらに、吸収速度の面から、比表面積の大きな不定型破碎状の吸水性樹脂粉末、さらには、少なくとも粒子の一部が多孔質な吸水性樹脂粉末が用いられ、その比表面積としては、表面架橋前の300～600 μmの粒子において、0.025 m<sup>2</sup>/g以上である。また、吸水性樹脂粉末の含水率は、物性面から、好ましくは10%未満、さらに好ましくは5%未満である。

例えば、このような吸水性樹脂粉末は、前駆体樹脂としての親水性架橋重合体を特定条件でエポキシ基含有の架橋剤により表面近傍を架橋することにより得ることが可能である。しかしながら、該架橋剤が樹脂中に残存していないようなカルボキシル基を有する吸水性樹脂粉末は、高加圧下における吸収倍率が低い場合が多く、そのような樹脂を使用することは本発明の意図するところではない。

本発明において、処理前の吸水性樹脂粉末におけるエポキシ基含有の架橋剤の残存量としては、高加圧下の吸収倍率を向上させることから、一定量以上、存在し、その値は、吸水性樹脂粉末当たり好ましくは2 ppmを越え、より好ましくは5 ppm以上、さらにより好ましくは10 ppm以上である。

また、エポキシ基含有の架橋剤の残存量の上限は、本発明では特に限定されないが、あまり残存架橋剤が多すぎても、加圧下での吸収倍率に

おいて、一定以上の向上は見られない上、残存架橋剤の低減に時間や後述する求核剤を多く必要とするので非効率である。よって、その好ましい上限量は、好ま

しくは2000ppm以下、より好ましくは1000ppm以下、更に好ましくは500ppm以下である。つまり、高い物性と効率的な残存架橋剤の低減という観点から、最適な残存架橋剤の範囲は、2ppmを越え2000ppmまでの範囲、より好ましくは3~1000ppm、さらに好ましくは4~500ppmの範囲である。

以下、本発明では、表面架橋されていない吸水性ポリマーを親水性架橋重合体あるいは前駆体樹脂と呼び、該親水性架橋重合体あるいは前駆体樹脂の表面架橋したものを吸水性樹脂、さらに、該吸水性樹脂に本発明の処理を行ったものを吸水剤粉末と呼ぶ。

本発明の吸水性樹脂粉末は、前駆体樹脂の表面積、すなわち前駆体樹脂粉末の粒度や形状、発泡の有無によっても異なるが、好ましくは表面近傍が架橋される前の前駆体樹脂100重量部に対し、エポキシ基含有の架橋剤0.005重量部から2重量部、より好ましくは0.02重量部から1.5重量部、さらにより好ましくは0.06~1重量部、および水0.1~10重量部を含む水性液の添加混合により得られる。

前駆体樹脂に対するエポキシ基を有する架橋剤の量および水性液の量を、上述のように特定範囲に制御することにより、得られた吸水性樹脂粉末は、本発明において好適に使用できる、高加圧下においても高い吸収倍率を有し、かつエポキシ基含有の架橋剤が吸水性樹脂粉末中に残存している、カルボキシル基を有する吸水性樹脂粉末とすることができる。

さらに、上記制御により、得られた本発明の吸水性樹脂粉末は、最終的に、本発明の処理により高加圧下において高い吸収倍率を示し、かつ

エポキシ基含有の架橋剤の残存量の少ない本発明の吸水剤粉末とすることが可能となる。

また、本発明において、より高物性や少ない残存架橋剤のため、上記架橋剤を含む水性液として、親水性有機溶媒を水と併用し用いてもよい。用いられる親水性有機溶媒としては、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、iso-プロピルアルコール、n-ブチルアルコール、iso-ブチル

アルコール、 $\alpha$ -ブチルアルコール等の低級アルコール類；アセトン等のケトン類；ジオキサン、アルコキシ（ポリ）エチレングリコール、テトラヒドロフラン等のエーテル類；N、N-ジメチルホルムアミド等のアミド類；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類を挙げることができる。本発明において、その使用量は、通常、前駆体樹脂の固形分100重量部に対して、0～10重量部、好ましくは5重量部未満の範囲である。

本発明で使用可能な前駆体樹脂としては、カルボキシル基を有するものであれば特に制限はなく、部分中和ポリアクリル酸塩架橋重合体、澱粉-アクリル酸のグラフトポリマー、カルボキシメチルセルロース架橋体などの水中において多量の水、好ましくは、生理食塩水を無加圧下で10～100倍吸収し膨潤して実質水不溶性のヒドロゲルを形成する親水性架橋重合体を例示できる。

実質水不溶性のヒドロゲルとは、大過剰の純水に対する吸水性樹脂の溶解度、すなわち、水可溶成分が50重量%以下、好ましくは20重量%以下、より好ましくは10重量%以下のものをいう。

より典型的には、本発明では前駆体樹脂として、必要により架橋剤やグラフト主鎖の存在下、アクリル酸及び／又はその塩を主成分とする親

水性単量体を重合して得られた親水性架橋重合体が好ましく用いられる。

アクリル酸塩としては、アクリル酸のアルカリ金属塩、アンモニウム塩、アミン塩などを例示する事ができるが、好ましくはアルカリ金属塩、より好ましくはナトリウム塩が用いられる。

また、その構成単位としてアクリル酸に由来するカルボキシル基の中和率が40～100モル%、好ましくは50～95モル%、より好ましくは60～90モル%の範囲にあるものが好ましい。なお、中和は、重合前の単量体で行ってもよいし、重合中や重合後の含水ゲル状重合体で行ってもよい。

本発明で用いられる親水性架橋重合体をアクリル酸及び／又はその塩を主成分とする親水性単量体より得る場合、これらアクリル酸またはその塩に併用して、必要により他の単量体を共重合させてもよい。なお、親水性架橋重合体の重合に好ましいアクリル酸塩の製造方法は、米国特許第5338810号や欧州特許第



0574260号に例示されている。

用いられるアクリル酸以外の他の単量体の具体例としては、メタアクリル酸、マレイン酸、 $\beta$ -アクリロイルオキシプロピオン酸、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-(メタ)アクリロイルエタンスルホン酸、2-(メタ)アクリロイルプロパンスルホン酸などのアニオン性不飽和単量体およびその塩；アクリルアミド、メタアクリルアミド、N-エチル(メタ)アクリルアミド、N-n-プロピル(メタ)アクリルアミド、N-イソプロピル(メタ)アクリルアミド、N, N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコ

ール(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ビニルピリジン、N-ビニルピロリドン、N-アクリロイルピペリジン、N-アクリロイルピロリジンなどのノニオン性の親水基含有不飽和単量体；N, N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N, N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミドおよびそれらの四級塩などのカチオン性不飽和単量体などを挙げることができる。

また、吸水性を損なわない範囲で、イソブチレン、ステアリル(メタ)アクリレートなどの疎水性不飽和単量体を用いることもできる。これらの他の単量体の使用量は全単量体中、通常0~50モル%、好ましくは0~30モル%、更に好ましくは0~10モル%である。

本発明に用いられる前駆体樹脂としての親水性架橋重合体は架橋構造を有するものであるが、架橋剤を使用しない自己架橋型のものより、2個以上の重合性不飽和基や、2個以上の反応比基を有する内部架橋剤や、或いは重合性不飽和基と反応性基を併せ持った内部架橋剤を共重合または反応させたものが望ましい。

これらの内部架橋剤の具体例としては、例えば、N, N'-メチレンビス(メタ)アクリルアミド、(ポリ)エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、(ポリ)プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパン

トリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、グリセリントリ（メタ）アクリレート、グリセリンアクリレートメタクリレート、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトール

テトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルホスフェート、トリアリルアミン、ポリ（メタ）アリロキシアルカン、（ポリ）エチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセロールジグリシジルエーテル、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール、エチレンジアミン、ポリエチレンイミン、グリシジル（メタ）アクリレートなどを挙げることができる。また、これらの内部架橋剤は2種以上使用してもよい。

中でも、得られる吸水性樹脂粉末の吸水特性などから、2個以上の重合性不飽和基を有する化合物を内部架橋剤として必須に用いることが好ましく、その使用量としては前記単量体成分に対して0.005～2モル%とするのが好ましく、より好ましくは0.01～1モル%である。

また、重合に際しては、澱粉やセルロース、澱粉やセルロースの誘導体、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸（塩）、ポリアクリル酸（塩）架橋体等の親水性高分子や、次亜リン酸（塩）や亜リン酸（塩）等などの連鎖移動剤、界面活性剤、炭酸塩などの発泡剤などを添加してもよい。

これらのモノマーへ加える化合物は、米国特許第4076663号、米国特許第42286082号、米国特許第4320040号、米国特許第4833222号、米国特許第5118719号、米国特許第5149750号、米国特許第5154713号、米国特許第5264495号や、欧州特許第03729831号、欧州特許第0496594号などに示されている。

本発明に用いられる親水性架橋重合体を得る為に上記した単量体を重合するに際しては、バルク重合や沈澱重合を行うことも可能であるが、性能面や重合の制

御の容易さから、単量体を水溶液として、水溶液重合または逆相懸濁重合を行うことが好ましい。水溶液重合として、型枠中で行う注型重合、ベルトコンベヤー上で行う薄層重合、生成する含水ゲル重合体を細分化しながら行う重合などが例示される。

また、水溶液重合の際の水溶液中での単量体成分の濃度としては、通常10～70重量%、好ましくは20重量%～飽和濃度であり、重合時の連続重合、回分式重合の区別や減圧、加圧、常圧の区別は問わない。また、重合は通常、窒素、ヘリウム、アルゴン、炭酸ガスのような不活性気流中で行なわれることが好ましい。

また、その重合開始には、例えば、ラジカル重合開始剤による重合、放射線重合、電子線重合、光増感剤による紫外線重合法等の公知の方法を広く採用できるが、重合を定量的にかつ完全に行わせしめるためラジカル重合開始剤による重合を採用することが好ましい。かかるラジカル重合方法は、例えば、逆相懸濁重合は米国特許第4093776号、米国特許第4367323号、米国特許第4446261号、米国特許第4683274号、米国特許第4973632号などに例示され、水溶液重合は米国特許第4552938号、米国特許第4625001号、米国特許第4654393号、米国特許第4703067号、米国特許第4873299号、米国特許第4985514号、米国特許第5124416号、米国特許第5250640号などに例示されている。

また重合の開始の際には、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、 $t$ -ブチルハイドロパーオキシド、過酸化水素、2,

2'-アゾビス(2-アミノプロパン)二塩酸塩等のラジカル重合開始剤、紫外線や電子線などの活性エネルギー線等を用いることができるが、ラジカル重合開始剤を用いることが好ましい。

また、酸化性ラジカル重合開始剤を用いる場合、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム、硫酸第一鉄、ホルムアミジンスルフィン酸、L-アスコルビン酸(塩)等の還元剤を併用してレドックス重合としても良い。これらの重合開始剤や還元剤を複数併用してもよく、その使用量は通常、単量体成分の全量に対して

0.001~2モル%、好ましくは0.01~0.5モル%である。

また、単量体成分を水溶液重合する場合、重合後のゲル状重合体は好ましくは乾燥される。用いられる乾燥方法としては、熱風乾燥、特定水蒸気での乾燥（米国特許第4920202号）、マイクロ波乾燥（米国特許第5075344号）、減圧乾燥、ドラムドライヤー乾燥、疎水性有機溶媒中での共沸脱水など公知の手法が挙げられる。

上記の乾燥温度としては、好ましくは70~300℃、より好ましくは100~250℃、更により好ましくは150~200℃が挙げられる。また、乾燥に先だって、米国特許第5064582号や米国特許第5478879号などに記載の手段で、吸水性樹脂微粉末を、ゲル状重合体にリサイクルし、造粒してもよいし、米国特許第5275773号などの手法でゲル状重合体を予め細分化してもよいし、また、米国特許第5229487号などに記載の方法で、ゲル状重合体の乾燥器への供給をコントロールしてもよい。

上記の重合により得られた前駆体樹脂としての親水性架橋重合体の形状は不定型破碎状、逆相懸濁重合で得られた球状、繊維状、棒状、シー

ト状、略球状等種々のものが本発明に好ましく使用できるが、本発明の効果を最大限に発揮させ、加圧下においても無加圧下と同様に高い吸収量を示し、未反応の架橋剤が残存せず安全性に優れた吸水剤粉末を得る為には、出発原料として、好ましくは、球状または不定型破碎状が用いられる。

さらに、高い比表面積に由来する高吸収速度や、パルプへの高い固定性のために、球状よりも、より好ましくは、水溶液重合により得られ、必須に粉碎工程を経た不定型破碎状、さらに好ましくは、少なくとも粒子の一部が多孔質である不定型破碎状の親水性架橋重合体が前駆体樹脂として用いられる。さらに、多孔質が連続気泡であるか、独立気泡であるかは特に問わない。

なお、本発明において、少なくとも一部が多孔質の粒子とは、30~100倍に拡大した電子顕微鏡写真によって、複数の粒子中の細孔の有無を観察して容易に確認することができる。本発明では、好ましくは粒子粒の2%以上、より好ましくは5%以上、更により好ましくは10%以上が多孔質のものが用いられる。

また、吸収速度の面から該親水性架橋重合体粉末のBET比表面積が300～600 $\mu\text{m}$ において、0.025 $\text{m}^2/\text{g}$ 以上、好ましくは0.03 $\text{m}^2/\text{g}$ 以上、さらに好ましくは0.04 $\text{m}^2/\text{g}$ 以上のものが用いられる。本発明の方法では、広い比表面積のため、残存架橋剤が発生しやすい不定型破碎状の吸水性樹脂や多孔質の吸水性樹脂や微粉リサイクル吸水性樹脂でも、残存架橋剤の少ない、或いは、検出されない吸水剤粉末が得られるので好ましい。

なお、本発明で、発泡させた多孔質の親水性架橋重合体を前駆体樹脂に用いる場合には、重合時や乾燥時に含水ゲル状重合体を沸騰させ発泡

させる方法もあるが、物性面から、前駆体樹脂を製造する際に発泡剤を使用することが好ましい。本発明に使用可能な発泡剤としては、窒素などの不活性気体、メチルアルコールやシクロヘキサンなどの各種有機溶媒、炭酸（水素）ナトリウム、炭酸（水素）アンモニウム、炭酸（水素）カリウム、炭酸マグネシウム、二酸化炭素、エチレンカボネートなどの炭酸類、2, 2'-アゾビス（2-メチルプロピオンアミジン）二塩酸塩、2, 2'-アゾビス（2-（2-イミダゾリン-2-イル）プロパン）二塩酸塩、2, 2'-アゾビス〔2-メチル-N-（2-ヒドロキシエチル）-プロピオンアミド〕などの水溶性アゾ化合物、2, 2'-アゾビス（2-メチルプロピオンアミジン）二アクリル酸塩などの水均一分散性アゾ化合物を例示できる。

これら発泡剤の内、好ましくは、水溶性または水分散性のアゾ化合物、あるいは炭酸類であり、発泡のコントロールのために、水溶性高分子や界面活性剤をさらに発泡剤と併用してもよい。

また、発泡剤、水溶性高分子、および界面活性剤の使用量は、それぞれ適宜決定されるが、単量体成分の全量に対して通常、炭酸類で200重量%以下、好ましくは100重量%以下、アゾ化合物で5重量%以下、好ましくは1重量%以下、水溶性高分子で10重量%以下、好ましくは5重量%以下、界面活性剤で2重量%以下、好ましくは1重量%以下で使用される。

また、前駆体樹脂の粒子径として、その平均粒子径が200 $\mu\text{m}$ ～600 $\mu\text{m}$ で、かつ150 $\mu\text{m}$ 未満の粒子径を有する樹脂の重量が10重量%以下の前駆体

樹脂を用いるのが最も好ましい。平均粒子径が $200\mu\text{m}$ 未満では高加圧下の吸収倍率が向上しにくい場合がある。また、6

$00\mu\text{m}$ を越えるときは、吸収速度が遅く、飽和吸収量に達するために長時間かかり過ぎる場合がある。一方、 $150\mu\text{m}$ 未満の粒子径を有する樹脂が10重量%を越えたときには、残存架橋剤量の低減がなされにくい場合があるので注意を要する。

また、本発明に用いる前駆体樹脂は、含水率が1～50%未満、好ましくは1～20%未満、さらに好ましくは10%未満であり、そのより好ましい形状は粉末として取扱えるものである。その含水率が高い場合、エポキシ基含有の架橋剤が前駆体樹脂の内部まで浸透し、処理前のエポキシ基含有の架橋剤の残存量は少なくなりやすいものの、逆に吸収倍率が低下するのみならず、高加圧下での吸収特性が向上しない傾向にある。

本発明では、例えば上記の様にして得られたカルボキシル基を有する前駆体樹脂に対して、エポキシ基含有の架橋剤を必須成分として添加し加熱して、上記前駆体樹脂の表面近傍を架橋せしめて吸水性樹脂粉末を得、さらに添加したエポキシ基含有の架橋剤が残存した吸水性樹脂粉末を出発原料とする。

エポキシ基含有の架橋剤を用いて架橋処理を行っても、エポキシ基含有の架橋剤が吸水性樹脂粉末中に残存していない場合、上記吸水性樹脂粉末を出発原料としたとき、一般に、上記吸水性樹脂粉末の粒子表面層のみの均一な架橋が達成されていないためか、上記吸水性樹脂粉末から得られる吸水剤粉末は、その無加圧下および高加圧下での各吸収倍率がそれぞれ不十分となり易く、好ましくない。本発明において、エポキシ基含有の架橋剤は、好ましくは水性液の状態で前記前駆体樹脂に添加され、次いで加熱される。それらの使用量は、表面近傍が架橋される前の前駆体樹脂100重量部に対し、エポキシ基を有する架橋剤の量が0

0.05～2重量部、好ましくは0.02～1.5重量部、さらに好ましくは0.06～1重量部であり、該架橋剤を含有する水性液の量が0.1～10重量部の範囲であることがより好ましい。

ここで水性液とは、水や、水と親水性有機溶媒との混合物を意味する。また、添加後の加熱温度は好ましくは50～230℃、より好ましくは100～200℃の範囲である。また、加熱処理後に得られる吸水性樹脂粉末の固形分は、90%を越え、好ましくは95%以上、より好ましくは98%以上である。

エポキシ基含有の架橋剤の添加量や水性液の添加量が上記範囲をはずれる場合には、高加圧下の吸収倍率のような物性がよくなるということがあったり、本発明の処理工程を経た後においても残存するエポキシ基含有の架橋剤の量が少なくなることがある。

本発明で言うエポキシ基含有の架橋剤とは、その分子内にエポキシ基を少なくとも1個有し、且つ前記前駆体樹脂中の複数のカルボキシル基と反応しうる化合物である。

このような化合物としては、例えば、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル等のグリシジルエーテル；グリシドール、γ-グリシドキシプロピトリメトキシシラン等のグリシジル化合物；エピクロロヒドリン、エピプロモヒドリン等のエピハロヒドリン；メチルホスホン酸ジグリシジルエステル、n-プロピルホスホン酸ジグリシジルエステル等のホスホン酸グリシジル

エステル；3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボン酸-3', 4'-

## エポキシシクロヘキシルエステル（商品名：セロキサイド® 2021、

ダイセル社製）のような環状エポキシ化合物などを挙げることができる。中でも、得られる吸水剤粉末の吸収特性の観点から、好ましいエポキシ基含有の架橋剤は、ポリグリシジル化合物であり、より好ましくはエチレングリコールジグリシジルエーテルのようなポリグリシジルエーテルである。

また本発明において、上記エポキシ基含有の架橋剤は、更にカルボキシル基と反応可能な他の架橋剤と併用して使用することも可能である。このような架橋剤

としては通常、表面近傍の架橋処理に使用することが知られている公知の架橋剤が例示され、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、ジプロピレングリコール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタジオール、ポリプロピレングリコール、グリセリン、ポリグリセリン、2-ブテン-1, 4-ジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 2-シクロヘキサジメタノール、1, 2-シクロヘキサノール、トリメチロールプロパン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ポリオキシプロピレン、オキシエチレンオキシプロピレンブロック共重合体、ペンタエリスリトール、ソルビトールなどの多価アルコール化合物；エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ポリアミドポリアミン、ポリエチレンイミン等の多価アミン化合物

物、並びに、それら多価アミンとハロエポキシ化合物との縮合物；2, 4-トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等の多価イソシアネート化合物；1, 2-エチレンビスオキサゾリン等の多価オキサゾリン化合物； $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン等のシランカップリング剤；1, 3-ジオキソラン-2-オン、4-メチル-1, 3-ジオキソラン-2-オン、4, 5-ジメチル-1, 3-ジオキソラン-2-オン、4, 4-ジメチル-1, 3-ジオキソラン-2-オン、4-エチル-1, 3-ジオキソラン-2-オン、4-ヒドロキシメチル-1, 3-ジオキソラン-2-オン、1, 3-ジオキササン-2-オン、4-メチル-1, 3-ジオキササン-2-オン、4, 6-ジメチル-1, 3-ジオキササン-2-オン、1, 3-ジオキソパン-2-オン等のアルキレンカーボネート化合物；亜鉛、カルシウム、マグネシウム、アルミニウム、鉄、ジルコニウム等の水酸化物及び塩化物等の多価金属化合物；等より選ばれる1種または2種以上のものが例示できる。

前記方法により得られた、エポキシ基含有の架橋剤が残存しているカルボキシ



ル基を有する吸水性樹脂粉末は、第1の方法として、加熱された粉末状態にて求核剤を添加して残存架橋剤を低減するか、あるいは、第2の方法として、洗浄を行い残存架橋剤が低減されて、本発明の吸水剤粉末となる。この少なくとも1つの後工程を経ることで、吸収特性に優れ、しかも残存架橋剤が著しく低減された本発明の意図する吸水剤粉末を経済的に得ることができる。

以下、先ず、第1の方法として、エポキシ基含有の架橋剤により表面近傍が架橋され、且つ該架橋剤が残存しているカルボキシル基含有の吸

水性樹脂粉末に対して、加熱された粉末状態にて求核剤を添加して残存架橋剤を低減することを特徴とする吸水剤粉末の製造方法について、更に詳しく説明する。

まず、本発明において、処理される吸水性樹脂粉末は加熱されていることが必須である。加熱されていない室温、あるいは室温以下に冷却された吸水性樹脂粉末を用いる場合、吸水性樹脂粉末の安定的、且つ連続的なフィードが極めて困難であり、よって、工業的な実際の製造や品質の安定が困難である。また、物性面でも求核剤の吸水性樹脂粉末への吸収あるいは吸着速度が遅すぎて、残存架橋剤の低減効果が不十分である。なお、かかる問題は実験室程度の極小スケールでは現れ難く見いだされなかったが、本発明者らが工業的な規模にスケールアップする際に見いだされた問題であり、本発明において、処理する吸水性樹脂粉末を加熱しておくという簡便且つ効率的な手段で解決した。

本発明において、吸水性樹脂粉末の加熱温度としては室温を超えることが必須であり、上記問題を解決するという観点から、具体的には30℃以上、好ましくは35℃以上、より好ましくは40℃以上である。

また、吸水性樹脂粉末の安定的且つ連続的なフィードの問題は室温を超え、好ましくは30℃以上、より好ましくは35℃以上で実質問題はなくなるが、吸水性樹脂粉末の温度が高すぎると、物性面でも求核剤の吸水性樹脂粉末への吸収あるいは吸着速度が遅すぎて、混合の不均一が発生したり、残存架橋剤の低減効果がやや低下する傾向も見られるので注意を要する。

よって、本発明における吸水性樹脂粉末の温度の上限は、通常、200℃未満

、好ましくは100℃未満、より好ましくは80℃未満であり、

65℃未満に制御されることがさらに好ましい。

本発明で必須とされる加熱された吸水性樹脂粉末を得る方法としては、求核剤を添加する前に、吸水性樹脂粉末を所定温度に、外部から加熱すればよく、その際の加熱装置には誘電加熱、接触加熱、熱風加熱などが用いられる。また、重合、乾燥、粉碎、表面架橋などの各加熱プロセスを経た吸水性樹脂粉末を連続的に保温、加温などを行うことで所定温度にコントロールしてもよい。

また、本発明では、上記のようにして得られた該エポキシ基含有の架橋剤が残存しているカルボキシル基含有の吸水性樹脂粉末に対し、それが加熱された粉末状態にて求核剤を添加する。

本発明において、粉末状態とは、吸水性樹脂粉末が、互いに接着されて、ブロック状態となることなく、また、膨潤してゲル化することなく、求核剤添加後も容易に粉末同士を解砕でき、処理後も粉末として存在する状態である。

求核剤で処理する際に、吸水性樹脂粉末が粉末状態でない場合、残存エポキシ架橋剤の低減効果が低いか、求核剤処理後に、吸収速度や加圧下の吸収倍率が低下する場合もあり、本発明の目的（「残存架橋剤」、「高加圧下吸収倍率」、「吸収速度」の3つの改善を同時に満足）が達成されない。

本発明で好適に使用される求核剤としては、求核原子が炭素あるいは酸素である求核剤、求核原子が窒素である窒素化合物、求核原子がハロゲンであるハロゲン化合物、求核原子が硫黄である硫黄化合物、求核原子がリンであるリン化合物、水酸基が求核点となりうる求核剤、カルボキシル基が求核点となりうる求核剤が挙げられる。

求核原子が炭素あるいは酸素である求核剤としては、例えば、アセタール類、アセトアセテート類、アルコラート類、アセトニトリル類、アセチレン類、酸無水物、水、アルコール類、無機水酸化物、アルデヒド類、有機ヒドロパーオキシドのような過酸化物、ヒドロキシメチル尿素、二酸化炭素、カルボン酸（塩）類、シアノアセテート類、シクロペンタジエンなどのオレフィン類、ケテン類

、マロン酸類、フェノール類などが挙げられる。

求核原子が窒素である窒素化合物としては、硝酸バリウムのようなアルカリ土類の硝酸塩類、アミド類、一級アミン化合物、二級アミン化合物、三級アミン化合物、ポリアミン化合物、アンモニア、炭酸アンモニウム、アジド類、シアナミド類、(イソ)シアネート類、エチレンイミン、ヒドラジン化合物、ラクタム化合物、フタルイミド、スルホンアミド類、ピリジン、ニコチンアミド、尿素、チオ尿素などが挙げられる。

求核原子がハロゲンであるハロゲン化物としては、塩化アセチルのようなハロゲン化アシル類、ハロゲン化アルキル類、トリハロゲン化アンチモン、ハロゲン化ビスマス、三臭化ホウ素のようなハロゲン化ホウ素類、塩化カルバモイルのようなハロゲン化カルバモイル化合物、クロロシラン化合物などが挙げられる。

求核原子が硫黄である硫黄化合物としては、アミノチオール類、二硫化炭素、エチレンスルフィド、硫化水素、二酸化硫黄、亜硫酸(塩)、亜硫酸水素(塩)、チオ硫酸(塩)などが挙げられる。求核原子がリンであるリン化合物としては、リン酸塩が挙げられる。

前記求核原子が酸素である求核剤の中、水酸基が求核点となりうる求核剤としては、水やプロピレングリコール、苛性ソーダ、苛性カリ、ポ

リエチレングリコール、ブチルアルコール、アルコキシ(ポリ)エチレングリコールなどが挙げられ、カルボキシル基が求核点となりうる求核剤としては、乳酸塩、クエン酸塩、プロピオン酸塩などが挙げられる。

さらに、これら求核剤として、好ましくは、中性あるいは塩基性のものであるpH5以上のものが用いられる。また、上記求核剤は常温で固体、液体、気体とさまざまであるが、これらの中でも、本発明の目的を達成するため、常温で液体の求核剤を使用することが好ましく、さらには物性面から、多量の残存は吸水性を損なう恐れもあり、処理後の除去が容易な揮発性の液体が好適に用いられる。そして、好適な求核剤の沸点は好ましくは60℃以上、より好ましくは100℃以上の液体である。また、好適な求核剤の沸点の上限は好ましくは150℃以下であり、中でも好ましくは、残存架橋剤低減のみならず、吸収速度向上の面から

も、求核剤として、水を必須な成分として含むものを用いることである。

求核剤に液体、例えば、水を使用する場合、その使用量は吸水性樹脂粉末に対して1～30重量%、好ましくは2～20重量%、より好ましくは3～10重量%の範囲、さらに好ましくは4～8重量%の範囲である。水の使用量が多くなる場合、残存架橋剤の低減に対し、使用量に見合った効果が得られ難いばかりか、かえって加圧下の吸収倍率や吸収速度が低下する場合がある。また、吸水性樹脂粉末に対して水を添加する際、上記水を、ミストや湿気として、或いは水蒸気として添加してもよい。

また、液体の求核剤、好ましくは揮発性の液体、さらに好ましくは水に加えて、さらに本発明では、エポキシ基含有の架橋剤の残存量の低減、および得られる吸水剤粉末の吸収速度向上などの吸収特性の観点から、

窒素および／または硫黄原子が求核点となりうる求核剤から選ばれた少なくとも1種である求核剤が、本発明で好ましく併用される。

これら求核剤は、吸水性樹脂粉末に吸収または吸着され、好ましくは、残存架橋剤低減の面から吸水性樹脂粉末に吸収させて用いられる。また、これら求核剤を添加する際に、後述する、水溶性界面活性剤および水溶性高分子から選ばれた少なくとも1種を、同時または別個に添加することが、上記吸水剤粉末における表面架橋による吸収速度の低下を防ぎ、その吸収速度をより向上できるので、より好ましい。

更に、水と共に併用する求核剤としては、安全性や効果の観点から、アミン類、アンモニア、炭酸アンモニウム、亜硫酸（塩）、亜硫酸水素（塩）、チオ硫酸（塩）、尿素、チオ尿素から選ばれた少なくとも1種の化合物であることがより好ましく、ポリアミンおよび／または亜硫酸水素（塩）であることが最も好ましい。

このような化合物を、より具体的に例示すれば、亜硫酸水素ナトリウム、亜硫酸水素カリウム、亜硫酸水素アンモニウム、ポリアリルアミン、ポリ（ジアリルアミン）、ポリ（N-アルキルアリルアミン）、ポリ（アルキルジアリルアミン）、モノアリルアミンとジアリルアミンの共重合体、モノアリルアミンとN-ア

ルキルアリルアミンの共重合体、モノアリルアミンとジアルキルジアリルアンモニウム塩の共重合体、ジアリルアミンとジアルキルジアリルアンモニウム塩の共重合体、直鎖ポリエチレンイミン、分岐ポリエチレンイミン、ポリエチレンポリアミン、ポリプロピレンポリアミン、ポリアミドポリアミン、ポリエーテルポリアミン、ポリビニルアミン、ポリアミドポリアミン・エピクロロヒドリン樹脂等を例示できる。

本発明に於いて上記揮発性液体の求核剤、好ましくは水と共に併用される求核剤の使用量は、表面近傍の架橋に用いるエポキシ基含有の架橋剤の残存量によっても異なるが、通常、非揮発性の求核剤の場合、吸水性樹脂粉末の固形分100重量部に対して0.005～10重量部、好ましくは0.01～5重量部、さらに好ましくは0.1～3重量部の範囲である。

使用量が10重量部を越える場合は、不経済となるばかりか、本発明の目的とするところの最適な残存架橋剤の低減効果を達成する上で過剰量となりやすく、かえって、該求核剤の残存によって加圧下の吸収倍率が低下してしまう場合もある。また、0.005重量部未満の少ない量では、高加圧下の吸収量や吸収速度の改良が不十分となることがあり、また該架橋剤の残存量の低減効果が得られにくい。上記求核剤の使用量は、より好ましくは0.2～2重量部である。

また、本発明において、求核剤として水を用いる場合、水以外に親水性有機溶媒を併用してもよい。用いられる親水性有機溶媒としては、求核性の有無は問わないが、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、t-ブチルアルコール等の低級アルコール類；アセトン等のケトン類；ジオキサン、アルコキシ（ポリ）エチレングリコール、テトラヒドロフラン等のエーテル類；N、N-ジメチルホルムアミド等のアミド類；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類を挙げることができる。

本発明において、使用される親水性有機溶媒の量は、吸水性樹脂粉末が膨潤化しない範囲で、吸水性樹脂の種類や粒度によってその最適量は

異なるが、通常、吸水性樹脂粉末の固形分100重量部に対して、0～10重量部、好ましくは5重量部未満の範囲である。

本発明において、エポキシ基含有の架橋剤が残存しているカルボキシル基を有する吸水性樹脂粉末は、上記求核剤を添加することで残存架橋剤が必須に低減され、さらに好ましくは吸収速度も向上された本発明の吸水剤粉末となる。

処理の方法としては、残存するエポキシ基含有の架橋剤と求核剤の反応が吸水性樹脂粉末の吸収特性に影響を及ぼさない範囲で行われることが好ましく、

- 1) 吸水性樹脂粉末に求核剤をガス状態で接触反応せしめる方法、
- 2) 吸水性樹脂粉末に求核剤を混合し反応せしめる方法、
- 3) 吸水性樹脂粉末に求核剤を含む溶液を混合し反応せしめる方法、
- 4) 求核剤を含む溶液中に吸水性樹脂粉末を接触せしめ反応を行う方法等、吸水性樹脂に粉末求核剤が均一に添加され反応可能であるのならば特にその方法は問わない。また反応は必要により加熱や触媒添加などの補助手段により、吸収特性に悪影響しないよう短時間に達成されることが好ましい。

吸水性樹脂粉末を求核剤で処理するのに好適に使用できる装置としては、例えば、流動床式混合機、円筒型混合機、スクリー型混合機、タービュライザー、ナウター型混合機、V型混合機、リボン型混合機、双腕型ニーダー、気流型混合機、回転円盤型混合機、ロールミキサー、気流乾燥機、回転式乾燥機、棚段式回転乾燥機、パドルドライヤー、円盤形乾燥機、流動層乾燥機、ベルト式乾燥機、ナウター型加熱機、赤外線乾燥機、マイクロ波乾燥機等を例示できる。

これら求核剤を添加した後、本発明の目的を達成するため、求核剤存在下で加熱処理することが好ましく、更に好ましくは加熱処理後に乾燥すればよい。加熱処理時間や温度は、求核剤の種類や量、および残存架橋剤の低減度合いで適宜決定されるが、あまり短時間では効果が不十分な場合もあり、水を用いる場合、5分以上、例えば6分～1000分、好ましくは10分～600分、より好ましくは20分～300分程度加熱処理することが好ましい。

本発明では、吸水性樹脂粉末に対し、液体である求核剤の少なくとも一部が蒸気状態で接触するように上記吸水性樹脂粉末の材料温度を設定して、上記加熱

処理することが望ましく、吸水性樹脂粉末の材料温度が150℃以下、好ましくは100℃以下で加熱処理することが好ましい。さらに、加熱処理と同時または別途、乾燥する場合、物性面から、最終的な吸水性樹脂粉末の含有率は、吸水剤粉末中の90%重量以上、より好ましくは95重量%以上である。

また、本発明の第1の方法（求核剤処理）のより具体的な方法として、求核剤が水である場合、前記したように、カルボキシル基含有の吸水性樹脂粉末に対し、水を添加して得た混合物を粉末状態にて、加熱処理することが好ましい。上記吸水性樹脂粉末は、エポキシ基含有の架橋剤により表面近傍が架橋され、且つ該架橋剤が残存し、且つ粒子の少なくとも一部が発泡して多孔質の、荷重50g/cm<sup>2</sup>における生理食塩水に対する加圧下の吸収倍率が少なくとも20g/gにまで表面架橋によって高められたものである。

上記の処理の他の方法として、加熱せずに、室温で10日以上放置して、残存する架橋剤を低減することも可能である。室温で放置する場合、

短時間では残存架橋剤の低減効果が不十分であり、よって、水を吸湿ないし添加した吸水性樹脂粉末を実使用まで放置し、具体的には、添加残存架橋剤低減効果の面から、10日以上、好ましくは20日以上、より好ましくは30日以上放置すればよい。この際の好ましい水分量は前記した量であり、水の添加は、少なくとも一部を吸湿などで経時的に行ってもよい。

また、本発明において、多量の求核剤を一度に添加すると加圧下の吸収倍率が低下する場合もあることから、残存架橋剤を効率的に低減するために、求核剤を分割して、あるいは経時的に吸収させ、繰り返し添加することも好ましい。

本発明において、求核剤処理後の吸水剤粉末では、エポキシ基含有の架橋剤は好ましくは2ppm以下、より好ましくは検出限界以下（以下、NDという）にまで低減される。このように処理された吸水剤粉末では、加圧下の吸収倍率が20g/g以上、より好ましくは25g/g以上を保持し、かつ、吸収速度も向上していることがより好ましく、これら3つの優れた物性は本発明の方法で達成される。

次いで、以下、第2の方法として、エポキシ基含有の架橋剤により表面近傍が

架橋され、且つ該エポキシ基含有の架橋剤が残存しているカルボキシル基含有の吸水性樹脂粉末に対して、洗浄して残存架橋剤を低減することを特徴とする吸水剤粉末の製造方法について説明する。

洗浄とは、エポキシ基含有の架橋剤が残存しているカルボキシル基を有する吸水性樹脂粉末を、架橋剤を除去しうる他の気体、固体、液体の洗浄剤と接触させた後、更に洗浄剤と吸水性樹脂粉末とを分離する吸水剤粉末の製造方法である。

この場合、洗浄は、吸水性樹脂を好ましくは液体と接触後、より好ましくは有機溶媒と接触後、さらに好ましくは、

水および親水性有機溶媒からなる混合液と接触後、混合液を吸水性樹脂粉末から分離する方法によってなされる。

ここで、上記有機溶媒としては、低沸点のもの、例えば沸点150℃未満、さらには100℃未満が好ましく、それら中でも、シクロヘキサンなどの疎水性有機溶媒も用いることが可能であるが、効果の面から、アセトンなどの低級ケトンなどの親水性有機溶媒が好ましい。また、用いられる水と混合される親水性有機溶媒として、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール等の沸点150℃未満、好ましくは沸点100℃未満の低級アルコール類が好適に例示される。

本発明でより好ましい態様は、上記水と親水性有機溶媒との混合比の範囲を、混合液が吸水性樹脂粉末を膨潤しないように選択することにある。上記範囲内となるように混合液を選択する場合、上記混合比は吸水性樹脂粉末の化学組成に左右されるが、上記混合比の重量割合は容易に予備試験により確認可能である。

多くの場合、水と親水性有機溶媒の比率は重量比で、水：親水性有機溶媒＝1～50：99～50の範囲である。また、洗浄液の使用量は、吸水性樹脂粉末中の残存架橋剤量や洗浄液の洗浄効果によって適宜決定されるが、通常、吸水性樹脂粉末100重量部当たり50～2000重量部、好ましくは100～1000重量部の範囲である。

本発明において、吸水性樹脂粉末を、水および親水性有機溶媒からなる混合液と接触させるにあたり、上記接触を連続あるいは非連続の回分



式方法で行うことができる。

例えば、該吸水性樹脂粉末を、水および親水性有機溶媒からなる混合液中で、必要により攪拌しながら接触させ、その後、吸水性樹脂粉末を、適する方法で、例えば、デカンテーションや吸引濾過により混合液より分離することにより洗浄して、本発明の吸水剤粉末を得る。また、連続で洗浄を行う場合、吸水性樹脂粉末と洗浄液の向きは併流、向流は特に問わないが、洗浄効果から向流がより好ましい。そして、回分式で行う場合、洗浄の回数は特に問わない。

これらの方法において、洗浄時間は15秒～2時間、好ましくは30秒～60分、より好ましくは1～30分であり、洗浄時の液体の温度や粉末の温度は洗浄効果の面から、広く用いることができるが、好ましくは室温を越え、さらに30～100℃、より好ましくは40～80℃、さらに好ましくは40～60℃である。また、洗浄時の圧力は加圧、減圧、常圧と特に問わないが、常圧で通常行われる。そして、洗浄後の吸水性樹脂粉末は、必要に応じて更に乾燥すればよい。また、洗浄処理後の吸水性樹脂粉末となる吸水剤粉末では、エポキシ基含有の架橋剤の残存量は、好ましくは2 ppm以下、より好ましくはNDにまで低減される。且つ、上記吸水剤粉末では、加圧下の吸収倍率が20 g/g以上、好ましくは25 g/g以上を保持していることがより好ましく、これら物性は本発明の方法で達成される。

さらに、これら第1の方法（求核剤）ならびに第2の方法（洗浄）において、表面架橋による吸収速度の低下を防ぎ、吸収速度をより向上させるため、求核剤および洗浄剤と共に、水溶性高分子および界面活性剤から選ばれる少なくとも1種、好ましくは水溶性界面活性剤を用いるこ

とが好ましい。添加する方法としては、前記した求核剤や洗浄液と別途行ってもよいが、好ましくは、求核剤や洗浄液に対し、水溶性界面活性を共存させればよい。また、添加には、水を用いることがより好ましい。

また、本発明は、表面近傍が架橋され、1つ乾燥したカルボキシル基含有の吸水性樹脂粉末に対して、その粉末の、人工尿28倍膨潤時間で規定された吸収速度（g/g/sec）を、表面架橋後の吸水性樹脂粉末の吸収速度を越えて高め

るのに十分な量の、水溶性界面活性剤および水溶性高分子から選ばれた少なくとも1種をさらに添加する吸水剤粉末の製造方法をも提供する。

上記吸水性樹脂粉末は、荷重 $50\text{ g/cm}^2$ における生理食塩水に対する加圧下の吸収倍率が少なくとも $20\text{ g/g}$ にまで表面架橋によって高められた不定型破砕状のものである。吸収速度は、添加前と比べて好ましくはプラス $0.02\text{ (g/g/sec)}$ 以上、より好ましくは $0.05\text{ (g/g/sec)}$ 以上、さらに好ましくは $0.1\text{ (g/g/sec)}$ 以上高められる。

前記したように、より重い体重にも耐える高加圧下での吸収倍率を十分向上させるまで、エポキシ基含有の架橋剤で表面架橋を行うと、具体的には、荷重 $50\text{ g/cm}^2$ における生理食塩水に対する加圧下の吸収倍率を少なくとも $20\text{ g/g}$ にまで高めると、かえって、人工尿28倍膨潤時間で規定された吸収速度 $(\text{g/g/sec})$ は低下する場合もあることが判明した。

しかしながら、本発明のように、上記水溶性界面活性剤や水溶性高分子の添加によって、好ましくはさらに水を添加することによって、本発明の処理前と比べて、高加圧下での吸収倍率を高く維持しながら、表面

架橋による吸収速度の低下を抑制された吸水剤粉末が得られるのでより好ましい。なお、表面架橋に用いる架橋剤としてはエポキシ基含有の架橋剤が特に好ましいが、他の架橋剤を併用することもできる。

本発明に用いられる上記界面活性剤としては、好ましくはHLB (Hydrophilic-Lipophile Balance) = 7以上、さらには9以上、さらには11以上のものであり、好ましくはノニオンまたはアニオン系界面活性剤、より好ましくはノニオン系界面活性剤が使用される。

これら界面活性剤の使用量は、吸水性樹脂粉末100重量部当たり、通常、 $0.001\sim 2$ 重量部、好ましくは $0.01\sim 1$ 重量部、さらに好ましくは $0.02\sim 0.5$ 重量部の範囲内である。添加量が $0.001$ 重量部より少ない場合、添加による効果が見られない。添加量が2重量部より多い場合、添加量に見合った吸収速度の改善効果が見られないばかりか、加圧下の吸収倍率などがかえって低下する場合もあり注意を要する。

前述の水溶性高分子としては、具体的には、デンプン、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリアルキレンオキシド、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸塩などの水溶性高分子が、好ましくはノニオン性またはアニオン性水溶性高分子が例示される。

前述の界面活性剤に用いられるアニオン系界面活性剤としては、オレイン酸ナトリウム、ヒマシ油カリウムなどの脂肪酸塩、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸アンモニウムなどのアルキル硫酸エステル塩、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム塩などのアルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク

酸塩、アルキルリン酸エステル塩、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等が挙げられる。

前述の界面活性剤に用いられるノニオン系界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、脂肪酸エステル、オキシエチレンーオキシプロピレンブロックポリマー等が挙げられる。

前述の界面活性剤に用いられるカチオン系界面活性剤としては、ラウリルアミンアセテート、ステアリルアミンアセテート等のアルキルアミン塩、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド等の第四級アンモニウム塩等が挙げられる。前述の界面活性剤に用いられる両性イオン界面活性剤としては、ラウリルジメチルアミノオキサイド等が挙げられる。

この様に、本発明では第1の方法および第2の方法に関連して、本発明の目的を達成するため、表面近傍が架橋され、且つ乾燥したカルボキシル基含有の吸水性樹脂粉末であって、荷重  $50 \text{ g/cm}^2$  における生理食塩水に対する加圧下の吸収倍率が少なくとも  $20 \text{ g/g}$  にまで表面架橋によって高められた不定型破砕状の吸水性樹脂粉末に対して、その吸水性樹脂粉末の人工尿28倍膨潤時間で規定された吸収速度 ( $\text{g/g/sec}$ ) が、表面架橋後の吸水性樹脂粉末の吸収速

度を越えて高めるのに十分な量の、水溶性界面活性剤および水溶性高分子から選ばれた少なくとも1種を添加する吸水剤粉末の製造方法をも提供する。

また、以下、本発明の吸水剤粉末の製造方法は新規な吸水剤粉末をも

提供する。すなわち、本発明は、従来達成されなかった相反する3つの物性（加圧下吸収倍率の向上、吸収速度の改善、残存エポキシ架橋剤量の低減）を満たした新規な吸水剤粉末を提供する。

本発明で得られた吸水剤粉末は、少なくとも一部が多孔質の吸水性樹脂粉末であって、表面積が大きいにも関わらず、従来の1/数10～1/数100となる低い残存架橋剤量を示す。

すなわち、本発明の吸水剤粉末は、少なくとも一部が多孔質の吸水性樹脂粉末であって、エポキシ基含有の架橋剤によって上記吸水性樹脂粉末の表面近傍が架橋され、且つ、上記架橋剤の残存量が2 ppm以下、好ましくはNDにまで低減された新規な吸水剤粉末である。

また、上記吸水剤粉末の物性は、生理食塩水を用いた吸収倍率において、好ましくは、荷重50 g/cm<sup>2</sup>となる加圧下の吸収倍率が20 g/m<sup>2</sup>以上、より好ましくは25 g/m<sup>2</sup>以上であり、一方、無加圧下の吸収倍率も35 g/g以上である。

これら吸水剤粉末は、その前駆体樹脂となる樹脂粉末のBET比表面積が、上記樹脂粉末の粒径が300～600 μmの粒子において、0.025 m<sup>2</sup>/g以上、好ましくは0.03 m<sup>2</sup>/g以上、より好ましくは0.04 m<sup>2</sup>/g以上のものであり、本願明細書で規定された吸収速度が0.4以上 (g/g/sec)、好ましくは0.7 (g/g/sec) 以上のものである。

本発明によれば、求核剤の処理効果により残存架橋剤の量を著しく低減できるのみならず、高加圧下の吸収倍率などの特性を損なわない優れた吸収特性を示す吸水剤粉末が得られ、吸水特性に優れ、衛生材料への応用に最適な安全性の高い吸水剤粉末が、プロセス的にも効率よく得ら

れる。

本発明で得られた吸水剤粉末に対して、消臭剤、香料、無機粉末、発泡剤、顔料、染料、親水性短繊維、可塑剤、バインダー、界面活性剤、肥料等の化合物を添加して新たな機能を附加してもよい。

かかる化合物は、米国特許第4179367号、米国特許第4190563号、米国特許第4500670号、米国特許第4693713号、米国特許第4812486号、米国特許第4863989号、米国特許第4929717号、米国特許第4959060号、米国特許第4972019号、米国特許第5078992号、米国特許第5229488号や、欧州特許第0009977号、欧州特許第0493011号などに例示されている。

また、本発明の吸水剤粉末を更に造粒や成型してもよい。また、造粒方法は米国特許第4734478号や、欧州特許第0450922号、欧州特許第480031号などに例示されている。

#### 図面の簡単な説明

図1は、本発明において使用した、高加圧下の吸収倍率を測定するための装置である。

図2は、参考例1の前駆体樹脂(300~600 $\mu$ m)の粉末の粒子構造を電子顕微鏡写真(50倍)によって示す図面代用写真である。

図3は、参考例2の前駆体樹脂(300~600 $\mu$ m)の粉末の粒子構造を電子顕微鏡写真(50倍)によって示す図面代用写真である。

図4は、参考例3の前駆体樹脂(300~600 $\mu$ m)の粉末の粒子構造を電子顕微鏡写真(50倍)によって示す図面代用写真である。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明の範囲がこれらの実施例のみに限定されるものではない。

尚、吸水剤粉末の諸性能は以下の方法で測定した。

##### (a) 無加圧下での吸収倍率

吸水剤粉末0.2gを不織布製のティーバッグ式袋(40mm×150mm)内に均一に入れ、0.9重量%塩化ナトリウム水溶液(生理食塩水)中に浸漬し

た。60分後にティーバッグ式袋を引き上げ、一定時間水切りを行った後、ティーバッグ式袋の重量 $W_1$ を測定した。同様の操作を吸水剤粉末を用いないで行い、そのときのブランク重量 $W_0$ を求め、 $W_1$ の値から $W_0$ の値を差し引き、その値を吸水剤粉末の初期重量(0.2g)で除して、無加圧下での吸収倍率(g/g)とした。

(b) 高加圧下での吸収倍率

まず、加圧下の吸収倍率の測定に用いる測定装置について、図1を参照しながら、以下に簡単に説明する。

図1に示すように、測定装置は、天秤1と、この天秤1上に載置された所定容量の容器2と、外気吸入パイプ3と、導管4と、ガラスフィルタ6と、このガラスフィルタ6上に載置された測定部5とからなっている。

上記の容器2は、その頂部に開口部2aを、その側面下部に開口部2bをそれぞれ有しており、開口部2aに外気吸入パイプ3が嵌入される一方、開口部2bにシリコーン樹脂からなる導管4が取り付けられている。また、容器2には、所定量の生理食塩水12が投入されている。

外気吸入パイプ3の下端部は、生理食塩水12中に没している。外気吸入パイプ3は、容器2内の圧力をほぼ大気圧に保つために設けられている。上記のガラスフィルタ6は、例えば直径55mmに形成されており、ロート部8の上端開口部を塞ぐように上記ロート部8に取り付けられている。

上記開口部2bとロート部8の下端開口部とを導管4により連結することにより、容器2の内部と、ロート部8の内部とが、導管4によって互いに連通されている。また、ガラスフィルタ6は、容器2に対する位置および高さが固定されている。上記の測定部5は、濾紙7と、支持円筒9と、この支持円筒9の底部に貼着された金網10と、円柱状の重り11とを有している。

上記支持円筒9は、ロート部8の上端開口部と同一の内径を有している。上記重り11は、上記支持円筒9内を、上記支持円筒9の軸方向に沿って摺動できるようになっている。

測定部5は、ガラスフィルタ6上に、濾紙7、支持円筒9(つまり金網10)

がこの順に載置されると共に、支持円筒9内部、即ち、金網10上に重り11が載置されてなっている。

金網10は、ステンレスからなり、400メッシュ（目の大きさ $38\mu\text{m}$ ）に形成されている。また、金網10の上面、つまり、金網10と吸水剤粉末15との接触面の高さは、外気吸入パイプ3の下端面3aの高さと等しくなるように設定されている。

そして、金網10上に、所定量および所定粒径の吸水剤粉末が均一に散布されるようになっている。金網10、すなわち、吸水剤粉末15に対して、 $50\text{g}/\text{cm}^2$ の荷重を均一に加えることができるように、重

り11の重量が調整されている。

上記構成の測定装置を用いて、試験する吸水剤粉末に対する、高加圧下での吸収倍率を測定した。測定方法について以下に説明する。

まず、容器2に所定量の生理食塩水12を入れる。容器2に外気吸入パイプ3を嵌入する、等の所定の準備動作を行った。次に、ガラスフィルタ6上に濾紙7を載置した。また、この載置動作に平行して、支持円筒9内部、即ち、金網10上に、吸水剤粉末0.9gを均一に散布し、この吸水剤粉末15上に重り11を載置した。

次いで、濾紙7上に、金網10、つまり、吸水剤粉末15および重り11を載置した上記支持円筒9を、その中心軸がガラスフィルタ6の中心軸に一致するように、上記ガラスフィルタ6上に載置した。

そして、濾紙7上に支持円筒9を載置した時点から、60分間にわたって経時的に、該吸水剤粉末が吸水した生理食塩水12の重量を天秤1の測定値から求めた。また、同様の操作を吸水剤粉末15を用いないで行い、ブランク重量、つまり、吸水剤粉末以外の例えば濾紙7等が吸水した生理食塩水の重量を、天秤1の測定値から求め、ブランク値とした。

吸水剤粉末15に対する高加圧下での吸収倍率（ $\text{g}/\text{g}$ ）は、ブランク値による補正（差し引く）を行い、吸水剤粉末15が実際に吸水した生理食塩水12の重量を、吸水剤粉末の初期重量（0.9g）で除して算出された。

(c) 吸水性樹脂粉末あるいは吸水剤粉末中の残存エポキシ基含有の架橋剤量

吸水剤粉末 2.0 g を 100 ml のビーカーに加え、メチルアルコール/水 = 2 / 1 重量% からなる組成液 2 ml を加え、蓋をして 1 時間放置する。メチルアルコール 5 ml を上記ビーカーに加え濾過し、

濾液 1.0 g を 50 ml のナスフラスコに入れ、12 wt % のニコチンアミド水溶液 0.05 ml を添加する。

ナスフラスコに空冷管をつけ沸騰したウォーターバスで 30 分間加熱する。反応液をろ紙を用いて濾過し、濾過液を濃縮した後、ニコチンアミド架橋剤付加物を高性能液体クロマトグラフィーで、UV 吸収によって分析した。

一方、吸水剤粉末を用いず既知量の架橋剤を加えて同様の操作を行い、得られた検量線を外部標準となし、濾過液の希釈倍率を考慮して、吸水剤粉末中の残存表面架橋剤量 (ppm) を求めた。

(d) 吸収速度 (Swell Rate)

内径約 14.1 mm のガラス製試験管 (高さ 126 mm) に吸水剤粉末 (300 ~ 850  $\mu$ m 分級物) 0.358 g を散布した。次いで、このものの上部中央から、温度 25℃ に設定された 10.0 g の人工尿を一気に静注して、目視により人工尿 1.0 g が吸水剤粉末 0.358 g に全て吸収され、28 倍膨潤 (g/g) ゲルになるまでの秒数を測定した。28 倍 (g/g) をこの秒数で割り、吸収速度 (g/g/sec) とした。勿論、数値が大きいほど、高吸収速度である。上記人工尿は、硫酸ナトリウムが 0.2 重量%、塩化カリウムが 0.2 重量%、塩化マグネシウム 6 水和物が 0.05 重量%、塩化カルシウム 2 水和物が 0.025 重量%、リン酸二水素アンモニウムが 0.085 重量%、リン酸水素二アンモニウムが 0.015 重量% を溶解した状態で含有する水溶液である。

(e) 比表面積

比表面積は、JIS 標準篩で 300 ~ 600  $\mu$ m に分級した前駆体樹脂粉末を 150℃ で 40 分脱気した後、液体窒素で冷却しながらクリプトンガスを標準ガスとする BET (Brunauer-Emmett-Teller) 吸着法による比表面積によ



って測定された。

(f) 水可溶分

吸水性樹脂粉末0.5gを1リットルのイオン交換水で16時間攪拌した後、濾紙で膨潤ゲルを除去した。こうして得られた濾液中の水溶性ポリマー由来のポリアニオン量をコロイド滴定によって測定することで、吸水性樹脂粉末から溶出した水溶性ポリマー、すなわち、水可溶分を測定した。

(g) 固形分

吸水製樹脂粉末1.000gをアルミカップに載せ、180℃の無風オープンで3時間加熱乾燥し、その乾燥減量に基づき固形分を求めた。

(参考例1)

75モル%の中和率を有するアクリル酸ナトリウム塩の単量体水溶液5500g（単量体濃度37%）に、内部架橋剤としてN, N'-メチレンビスアクリルアミド1.77g（0.05モル%）を溶解させた混合溶液を得た。上記混合溶液を、窒素ガスで30分脱気後、内容積10Lでシグマ型羽根を2本有するジャケット付きステンレス製双腕型ニーダーに蓋をつけた反応器に供給した。上記混合溶液を、30℃の温度に保ちながら、さらに窒素置換した。

次いで、上記混合溶液に対し、上記の羽を回転させながら過硫酸アンモニウム2.4gとL-アスコルビン酸0.12gを添加したところ、上記混合溶液において1分後に重合が開始し、16分後には、重合反応系である上記混合溶液内のピーク温度は83℃に達した。

上記の重合反応によって得られた含水ゲル重合体は、気泡を含まない実質透明なものであり、また、約5mmの径に細分化された。その後更に攪拌を続け、重合を開始して60分後に含水ゲル重合体を取り出した。

得られた含水ゲル状重合体の細粒化物を300 $\mu$ m（50メッシュ）の金網上に広げ、150℃で90分間熱風乾燥した。乾燥物をロールミルを用いて粉碎し、更に850 $\mu$ mメッシュで分級して前駆体樹脂（A）を得た。上記前駆体樹脂（A）は、平均粒子径360 $\mu$ mでかつ150 $\mu$ m未満の粒子径を有する樹脂の割合が5重量%、含水率6重量%の不定型破碎状のものであった。

なお、前駆体樹脂（A）中の水可溶分は10%未満である。前駆体樹脂（A）には電子顕微鏡による観察によって、発泡は見られなかった。前駆体樹脂（A）における300～600 $\mu$ m粒子のBET比表面積は0.018m<sup>2</sup>/gであった。上記前駆体樹脂（A）である非多孔質な不定型破碎状粒子（300～600 $\mu$ m）の電子顕微鏡写真を図2に示し、その物性を表1に示した。

表 1

吸水剤	処理時 粉末の 温度 (°C)	吸水倍率 (g/g)	加圧下 吸収倍率 (g/g)	残存 架橋剤 (ppm)	吸収速度 (g/g/sec)
前駆体樹脂（A）	—	4.4	1.1	（未使用）	0.31
前駆体樹脂（B）	—	5.2	9	（未使用）	0.30
前駆体樹脂（C）	—	4.5	8	（未使用）	0.72
前駆体樹脂（D）	—	4.4	8	（未使用）	0.65
吸水性樹脂（1）	—	4.0	2.2	130	0.22
吸水性樹脂（2）	—	4.3	2.6	40	0.28
吸水性樹脂（3）	—	3.8	2.4	70	0.70
吸水性樹脂（4）	—	3.7	2.3	60	0.65
吸水性樹脂（5）	—	3.0	1.5	3	0.30

## （参考例2）

重合に用いる単体として、75モル%の中和率を有するアクリル酸ナトリウム塩の単体水溶液5500g（単体濃度33%）に、内部架橋剤としてポリエチレングリコールジアクリレート（n=8）4.9g（0.045モル%）を溶解させた混合溶液を調製した。

次いで、上記混合溶液を窒素置換後、厚さ約5cmの状態で静置重合させるた

め、重合開始剤として過硫酸アンモニウム2.4gとL-アスコルビン酸0.12g、さらに発泡剤兼重合開始剤として、水溶性アゾ化合物2、2'-アゾビス(2-アミノプロパン)2塩酸塩4gを添加し均一溶解させたところ、1分後に重合が開始した。上記混合溶液は、その重合反応において、ピーク温度が70℃に達した。

上記重合反応によって得られた含水ゲル状重合体は、径約1~2mmの気泡を含んだ多孔質のゲル状重合体であった。該含水ゲル重合体をミートチョッパーで細分化し、細粒化物を300 $\mu$ mメッシュの金網上に広げ、160℃で60分間熱風乾燥した。

次いで、乾燥物をロールミルを用いて粉碎し、更に850 $\mu$ mメッシュで分級して前駆体樹脂(B)を得た。前駆体樹脂(B)は、平均粒子径330 $\mu$ mで、かつ150 $\mu$ m未満の粒子径を有する樹脂粒子の割合が8重量%、含水率6重量%の不定型破碎状のものであった。

なお、前駆体樹脂(B)の水可溶分は10%未満であった。前駆体樹脂(B)における300~600 $\mu$ m粒子のBET比表面積は0.025m<sup>2</sup>/gであった。上記前駆体樹脂(B)は、電子顕微鏡による観察によって、粒子の一部に発泡が観察された。一部が多孔質の上記前駆体樹脂(B)である不定型破碎状粒子(300~600 $\mu$ m)の電子顕微

鏡写真を図2に示し、その物性を表1に示した。

#### (参考例3)

液温を20℃に保ちつつ、10%濃度の2、2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)二塩酸塩水溶液36部に、1200rpmの攪拌下、37%アクリル酸ナトリウム水溶液67部を添加した混合溶液を調製したところ、数秒後に、上記混合溶液が白濁し、平均粒子径10 $\mu$ mの白色微粒子状固体が上記混合溶液から生成した。

この白濁液を濾過することにより約2.2部の平均粒子径10 $\mu$ mの白色微粒子状固体を単離した。上記固体を水洗して精製した。この固体は、UVでアゾ基特有の吸収(365nm)が認められ、またNMR、IR、元素分析の結果より

、水均一分散性の2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)ニアク  
リル酸塩であることが判明した。

ついで、参考例2の重合装置において、重合に用いる単量体として、75モル  
%の中和率を有するアクリル酸ナトリウム塩の単量体水溶液5500g(単量体  
濃度38%)に、内部架橋剤としてトリメチロールプロパントリアクリレート3  
. 49g(0.05モル%)を溶解させたものを用い、且つ発泡剤として、上記  
2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)2アクリル酸塩錯体4g  
を均一分散させ、参考例2と同様に過硫酸アンモニウムとL-アスコルビン酸を  
添加した。

得られた含水ゲル状重合体には、粒径約100 $\mu$ m以下の気泡を多数均一に含  
まれていた。上記含水ゲル状重合体は、発泡した気泡のため白色を示す多孔質ゲ  
ル状重合体である。該含水ゲル重合体を約5~10mmに裁断し、細粒化物を3  
00 $\mu$ m(50メッシュ)の金網上に広げ、150℃で60分間熱風乾燥した。  
乾燥物をロールミルを用いて粉碎し、

更に850 $\mu$ mメッシュで分級して前駆体樹脂(C)を得た。

前駆体樹脂(C)は、平均粒子径300 $\mu$ mで、かつ、150 $\mu$ m未満の粒子  
径を有する樹脂の割合が8重量%、含水率6重量%の不定型破碎状のものであっ  
た。

なお、前駆体樹脂(C)の水可溶分は10%未満であった。前駆体樹脂(C)  
における、300~600 $\mu$ m粒子のBET比表面積は0.04m<sup>2</sup>/gであっ  
た。前駆体樹脂(C)は、電子顕微鏡による観察によって、粒子の全体が均一に  
発泡して多孔質であった。全体が均一に発泡し、多孔質の不定型破碎状粒子(3  
00~600 $\mu$ m)の粒子構造を示す電子顕微鏡写真を図4に示し、その物性を  
表1に示した。

#### (参考例4)

参考例3において、発泡剤を炭酸ナトリウム50gに変更し、且つ、発泡剤の  
分散助材としてポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート2gおよびヒド  
キシエチルセルロース10gを単量体水溶液に対し溶解させることで、発泡剤を

単量体水溶液に対し均一分散させた。

ついで、該単量体水溶液を参考例3と同様に重合したところ、得られた含水ゲル状重合体は、粒径約100 $\mu$ m以下の気泡を多数均一に含んでいるため、白色を示す多孔質ゲル状重合体であった。該含水ゲル重合体を約5～10mmに裁断し、以下、参考例3と同様に乾燥・粉碎・分級を行うことで、前駆体樹脂(D)を得た。

前駆体樹脂(D)は、平均粒子径360 $\mu$ mで、かつ150 $\mu$ m未満の粒子径を有する樹脂の割合が8重量%、含水率6重量%の不定型破碎状のものであった。また、前駆体樹脂(D)の水可溶分は10%未満であった。前駆体樹脂(D)における、300～600 $\mu$ m粒子のBET

比表面積は0.03m<sup>2</sup>/gであった。前駆体樹脂(D)には、電子顕微鏡による観察によって、粒子の全体に均一な発泡が見られ、多孔質であった。前駆体樹脂(D)の物性を表1に示した。

(比較例1)

参考例1で得られた非多孔質の前駆体樹脂(A)100部に、エポキシ基を有する架橋剤としてエチレングリコールジグリシジルエーテル0.1部及び水4部からなる架橋剤水溶液を混合し、得られた混合物を120℃で40分間加熱処理することで吸水性樹脂粉末(1)を得た。この物性を表1に示した。

(比較例2)

参考例2で得られた粒子の一部が多孔質の前駆体樹脂(B)100部に、エポキシ基を有する架橋剤としてエチレングリコールジグリシジルエーテル0.1部、水4部、イソプロピルアルコール0.5部からなる架橋剤水溶液を混合し、得られた混合物を120℃で30分間加熱処理することにより、吸水性樹脂粉末(2)の得た。この物性値を表1に示した。

(比較例3)

参考例3で得られた粒子全体が均一に多孔質の前駆体樹脂(C)100部に、エポキシ基を有する架橋剤としてエチレングリコールジグリシジルエーテル0.15部、水4部、エチルアルコール1部からなる架橋剤水溶液を混合し、得られ

た混合物を180℃で30分間加熱処理することにより、吸水性樹脂粉末(3)を得た。この物性値を表1に示す。

(比較例4)

参考例4で得られた粒子全体が均一に多孔質の前駆体樹脂(D)10

0部に、エポキシ基を有する架橋剤としてエチレングリコールジグリシジルエーテル0.15部、水4部、エチルアルコール1部からなる架橋剤水溶液を混合し、得られた混合物を120℃で40分間加熱処理することで吸水性樹脂粉末(4)を得た。この物性値を表1に示す。

(比較例5)

残存架橋剤を低減するために、エポキシ基を有する架橋剤を低減し且つ水の量を増加した。すなわち、参考例1で得られた非多孔質の前駆体樹脂(A)100部に、エチレングリコールジグリシジルエーテル0.01部及び水40部、イソプロパノール10部からなる架橋剤水溶液を混合し、得られた混合物を120℃で40分間加熱処理することで吸水性樹脂粉末(5)を得た。得られた吸水性樹脂粉末(5)は、表1に示すように、表面架橋後に残存架橋剤量の少ない場合、諸物性、特に高加圧下の吸収倍率に劣っていた。

(実施例1)

比較例1で得られた吸水性樹脂粉末(1)100部を粉温50℃に保ちながら、求核剤として30%ポリエチレンイミン水溶液(「エポミンP-1000」(株)日本触媒製)5部を添加混合し吸収せしめ、粉末状態で40℃で30分加熱し20メッシュ金網(850 $\mu$ m)通過物を分取して本発明の吸水剤粉末(1)を得た。吸水剤粉末(1)は、無加圧下での吸収倍率が38g/g、高加圧下の吸収倍率が21g/g、残存架橋剤(エチレングリコールジグリシジルエーテル)量が1ppmのものであった。また、それらの物性の結果を表2にも示した。

表 2

吸水剤	処理時 粉末の 温度 (℃)	吸水倍率 (g/g)	加圧下 吸収倍率 (g/g)	残存 架橋剤 (ppm)	吸収速度 (g/g/sec)
吸水剤粉末 (1)	50	3.8	2.1	1	0.22
吸水剤粉末 (2)	50	4.1	2.2	ND	0.24
吸水剤粉末 (3)	40	4.2	2.1	ND	0.22
吸水剤粉末 (4)	60	4.3	2.6	6	0.31
吸水剤粉末 (5)	60	4.3	2.6	2	0.32
吸水剤粉末 (6)	60	4.3	2.5	1	0.31
吸水剤粉末 (7)	70	3.7	2.3	7	0.66
吸水剤粉末 (8)	40	3.5	2.1	10	0.65
吸水剤粉末 (9)	40	3.2	2.0	7	0.60
吸水剤粉末 (10)	40	4.3	2.6	4	0.40
吸水剤粉末 (11)	90	4.3	2.4	2	0.30
吸水剤粉末 (12)	130	4.3	2.3	4	0.29
吸水剤粉末 (13)	45	3.8	2.4	5	0.74
吸水剤粉末 (14)	45	3.7	2.3	ND	0.84
吸水剤粉末 (15)	45	3.7	2.3	ND	0.88
吸水剤粉末 (16)	45	3.7	2.3	2	0.70
吸水剤粉末 (17)	30	3.5	2.2	8	0.71
比較					
吸水剤粉末 (6)	20	4.3	2.1	15	0.30
比較					
吸水剤粉末 (7)	40	4.4	1.0	1	0.25

上記表2におけるNDの表記は、検出限界以下であることを示す。

また、比較吸水剤粉末(6)では連続混合が困難であった。

(実施例2)

実施例1における、30%ポリエチレンイミン水溶液の代わりに、求核剤とし

て30%亜硫酸水素ナトリウム水溶液5部を吸収せしめた他は、実施例1と同様の操作を行い吸水剤粉末(2)を得た。吸水剤粉末(2)は、無加圧下での吸収倍率が41g/g、高加圧下の吸収倍率が22g/gで、残存エチレングリコールジグリシジルエーテルが検出されないものであった。また、それらの物性の結果を表2にも示した。

(実施例3)

比較例1で得られた吸水性樹脂粉末(1)100部を40℃に保ち、重量割合50:50の水およびエチルアルコール混合液1000ccと攪拌下に30分間接触せしめ、その後吸引濾過し、さらに50℃で減圧乾燥24時間行って洗浄することで、本発明の吸水剤粉末(3)を得た。吸水剤粉末(3)は、無加圧下での吸収倍率が42g/g、高加圧下の吸収倍率が21g/g、残存エチレングリコールジグリシジルエーテルは検出されないものであった。また、それらの物性の結果を表2にも示した。

(実施例4)

比較例2で得られた吸水性樹脂粉末(2)100部を粉温60℃に保ちながら、求核剤として水3部を添加し吸収せしめた後、粉末状態で180℃で1時間加熱し乾燥し、更にJIS850μmメッシュ金網を通過させることで吸水剤粉末(4)を得た。吸水剤粉末(4)の物性を表2に示した。

(実施例5)

実施例4において、水を2部さらに添加して、求核剤として水の添加量をトータルで5部とする以外は、実施例4と同様に行うことで吸水剤粉末(5)を得た。吸水剤粉末(5)の物性を表2に示した。

(実施例6)

実施例4において、求核剤として水の添加量を10部とする以外は、実施例4と同様に行うことで吸水剤粉末(6)を得た。吸水剤粉末(6)の物性を表2に示した。

(実施例7)

比較例3で得られた吸水性樹脂粉末(3)100部を粉温70℃に保ちながら



、求核剤としてのジエタノールアミン3部を吸収せしめ、粉末状態で60℃で1時間加熱し更に850 $\mu$ mメッシュ金網を通過させることで吸水剤粉末(7)を得た。吸水剤粉末(7)の物性を表2に示した。

(実施例8)

比較例4で得られた吸水性樹脂粉末(4)100部を粉温40℃に保ちながら、求核剤としてのプロピレングリコール5部を添加した後、粉末状態で80℃で1時間加熱し、更に20メッシュ金網を通過させることで吸水剤粉末(8)を得た。吸水剤粉末(8)の物性を表2に示した。

(実施例9)

実施例8において、求核剤としてのプロピレングリコールの量を15部とする以外は実施例8と同様に行い、吸水剤粉末(9)を得た。吸水剤粉末(9)の物性を表2に示した。

(実施例10)

実施例4において、ノニオン系界面活性剤ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート(HLB=14.9)0.1部、および求核剤として水の添加量を5部を加えた後、60℃で固形分を保ったまま1時間加熱処理し、次いで乾燥する以外は実施例4と同様に行うことで吸水剤粉末(10)を得た。吸水剤粉末(10)の物性を表2に示した。

(比較例6)

実施例6において、求核剤を添加する吸水性樹脂粉末(2)の粉温を実施例6で行った60℃から、20℃とする以外は同様に行い、比較吸水剤粉末(6)を得た。なお、吸水性樹脂粉末に求核剤を連続的に混合しようとする、徐々に供給する樹脂に凝集が見られ混合が不均一となった。最終的に得られた比較吸水剤粉末(6)の物性を表2に示した。比較吸水剤粉末(6)は、実施例6で得られた吸水剤粉末(6)と比べて、明らかに凝集物も多く、その物性も低かった。

(比較例7)

粉末状態で処理する実施例6において、求核剤を添加量を100部とすることで、吸水性樹脂粉末(2)をゲル状態で処理し、以下、実施例6と同様に加熱処

理し850 $\mu$ mメッシュの篩を通過させることで比較吸水剤粉末(7)を得た。  
得られた比較吸水剤粉末(7)の物性を表2に示した。比較吸水剤粉末(7)は、粉末状態で処理した実施例6と比べて、残存架橋剤の低減効果はほぼ同じ位であったが、高加圧下での吸収倍率が大幅に劣っていた。

(実施例11)

実施例6において、求核剤を添加する吸水性樹脂粉末の粉温を実施例6で行った60℃から、90℃とする以外は同様に行い、吸水剤粉末(11)を得た。なお、吸水性樹脂粉末への求核剤の混合性は粉温20℃

で行った比較例5よりは遥かに優れていたが、60℃で行った実施例6よりはやや劣っていた。得られた吸水剤粉末(11)の物性を表2に示した。吸水剤粉末(11)は、実施例6よりは、高加圧下での吸収倍率および残存架橋剤の低減効果に若干劣っていた。

(実施例12)

実施例6において、求核剤を添加する吸水樹脂粉末の粉温を実施例6で行った60℃から、130℃とする以外は同様に行い、吸水剤粉末(12)を得た。なお、吸水性樹脂粉末への求核剤の混合性は粉温20℃で行った比較例5よりは遥かに優れていたが、90℃で行った実施例11よりはやや劣っていた。得られた吸水剤粉末(11)の物性を表2に示した。吸水剤粉末(11)は、実施例6よりは、高加圧下での吸収倍率および残存架橋剤の低減効果に若干劣っていた。

(実施例13)

比較例3で得られた吸水性樹脂粉末(3)100部を粉温45℃に保ちながら、求核剤としての水8部を吸収せしめ、固形分を保ったまま、粉末状態で60℃で1時間加熱し更に乾燥した。次いで、850 $\mu$ mメッシュ金網を通過させることで吸水剤粉末(13)を得た。吸水剤粉末(13)の物性を表2に示した。

(実施例14)

実施例13において、ノニオン系界面活性剤ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート(HLB=14.9)0.1部、求核剤として水8部に加え、さらにトリエタノールアミン1部を併用する以外は実施例13と同様に行い、吸水

剤粉末（１４）を得た。吸水剤粉末（１４）の物性を表２に示した。

（実施例１５）

実施例１３において、ノニオン系界面活性剤ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート（HLB＝１４．９）０．１部を、求核剤として水８部に加え、さらに尿素３部を併用する以外は実施例１３と同様に行い、吸水剤粉末（１５）を得た。吸水剤粉末（１５）の物性を表２に示した。

（実施例１６）

実施例１３において、求核剤として水８部に加え、さらに苛性ソーダ２部を併用した上、界面活性剤ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム０．１部を加えた以外は実施例１３と同様に行い、吸水剤粉末（１６）を得た。吸水剤粉末（１６）の物性を表２に示した。

（実施例１７）

比較例３で得られた吸水性樹脂粉末（３）１００部を粉温３０℃に保ち、温度３０℃／湿度９０％RHの条件下、水８部を吸湿させ、次いで、加熱せずに粉末状態で４０日間密閉し放置して、吸水剤粉末（１７）を得た。吸水剤粉末（１７）の物性を表２に示した。

産業上の利用可能性

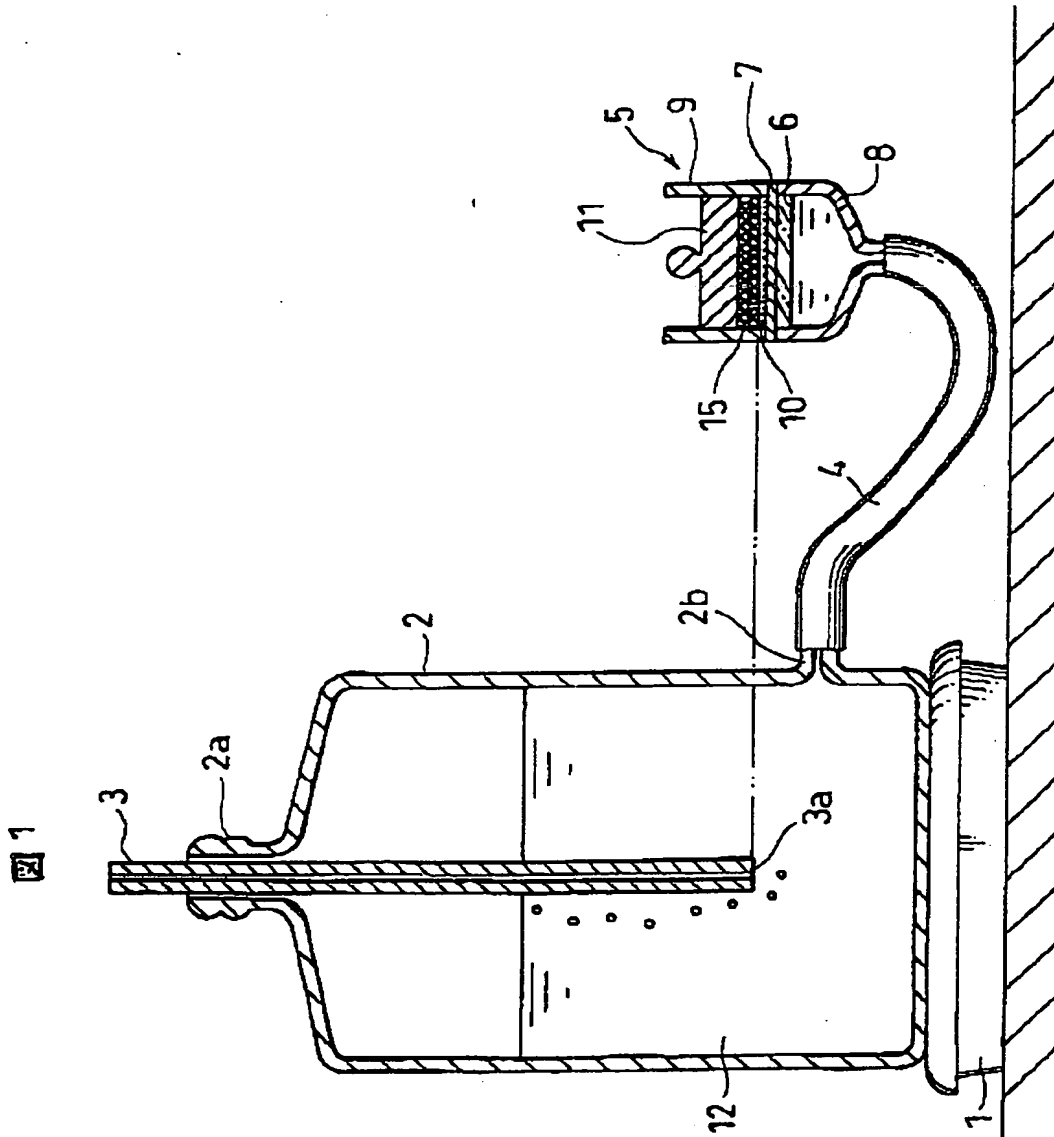
本発明の吸水剤粉末の製造方法は、従来の表面近傍が架橋された吸水性樹脂粉末に対して、加熱された粉末状態にて求核剤を添加して残存架橋剤を低減することにより、無加圧下の吸収倍率が高く、かつ高加圧下での吸収倍率にも非常に優れ、反応性の高いエポキシ基含有の架橋剤が吸水剤粉末中に残存せず、さらに高吸収速度、液の拡散性、パルプからの移動や脱落のし難くさ、等の特徴を有することから紙おむつ、生理ナ

プキンなどの衛生材料に特に好適に用いられる吸水剤粉末を簡便に、かつ安定に得ることができる。

本発明の吸水剤粉末は、無加圧下の吸収倍率が高く、かつ高加圧下での吸収倍率にも非常に優れ、反応性の高いエポキシ基含有の架橋剤が吸水剤粉末中に残存

せず、さらに高吸収速度、液の拡散性、パルプからの移動や脱落のし難くさ、等の特徴を有することから、紙おむつ、生理ナプキンなどの衛生材料に特に好適に用いられる。

【図1】



【图2】

图 2



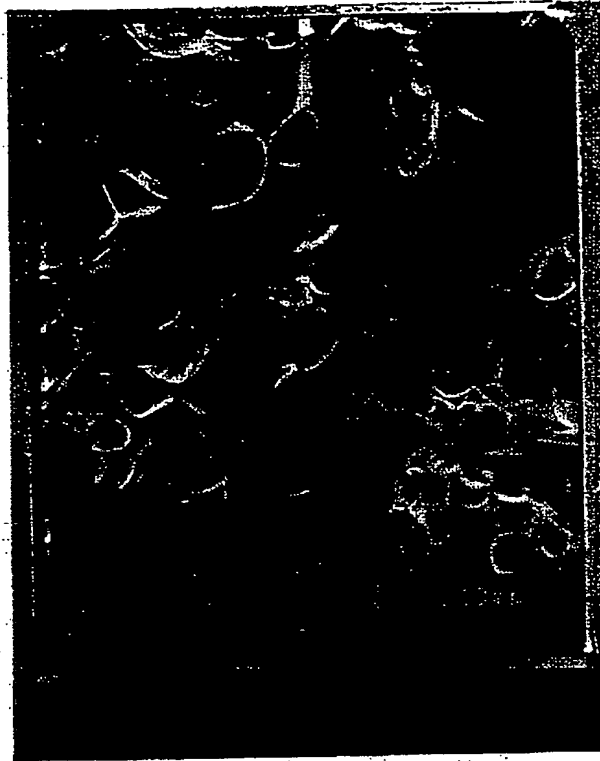
【图3】

图 3



【図4】

図 4



## 【国際調査報告】

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 96/01863	
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))			
INT. Cl. <sup>9</sup> C08J 7/12, 3/24, 9/36, C08F 8/00, B01J 20/26, A61L15/00			
B. 調査を行った分野			
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))			
INT. Cl. <sup>9</sup> C08J 7/12, 3/24, 9/36, C08F 8/00, B01J 20/26, A61L15/00			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの			
日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-1996年 日本国登録実用新案公報 1994-1996年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
A	J P, 4-501877, A (ラツキー リミテッド), 21. 2月. 1991 (21. 02. 91), クレーム, 第11頁下段右欄第16行~第12頁上段右欄末 行, 表1. & US, 5314952, A	1-43	
A	J P, 63-61005, A (ライオン株式会社), 17. 3月. 1988 (17. 03. 88), クレーム, 第6頁上段左欄第11行乃至同右欄第18行, & US, 4839395, A	1-43	
A	J P, 6-200046, A (三洋化成工業株式会社), 19. 7月. 1994 (19. 07. 94), クレーム (ファミリーなし)	1-43	
<input type="checkbox"/> C欄の説きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願			
の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 18. 10. 96		国際調査報告の発送日 29.10.96	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (袍服のある職員) 井 出 隆 一 印	4 F 7310
		電話番号 03-3581-1101 内線 3429	



---

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>                      識別記号      庁内整理番号                      F I  
A 61 L 15/00

(注) この公表は、国際事務局 (W I P O) により国際公開された公報を基に作成したものである。

なおこの公表に係る日本語特許出願 (日本語実用新案登録出願) の国際公開の効果は、特許法第 184 条の 10 第 1 項 (実用新案法第 48 条の 13 第 2 項) により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。